Série A, N° 918.
N° d'ordre : 942.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Sciences)

PAR

Benjamin SCHREIBER

1re *THÈSE.* — ÉTUDE DE CERTAINS PHÉNOMÈNES DE MOUILLABILITÉ DES SOLIDES

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juin 1960 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER,	*Président.*
TRILLAT	*Examinateurs.*
Mlle QUINTIN	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, rue Fulbert, 9

1961

Série A, N° 918.
N° d'ordre : 942.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Sciences)

PAR

Benjamin SCHREIBER

1re *THÈSE.* — ÉTUDE DE CERTAINS PHÉNOMÈNES DE MOUILLABILITÉ DES SOLIDES

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juin 1960 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER, *Président.*
TRILLAT, Mlle QUINTIN, *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, rue Fulbert, 9

1961

R. U. L.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

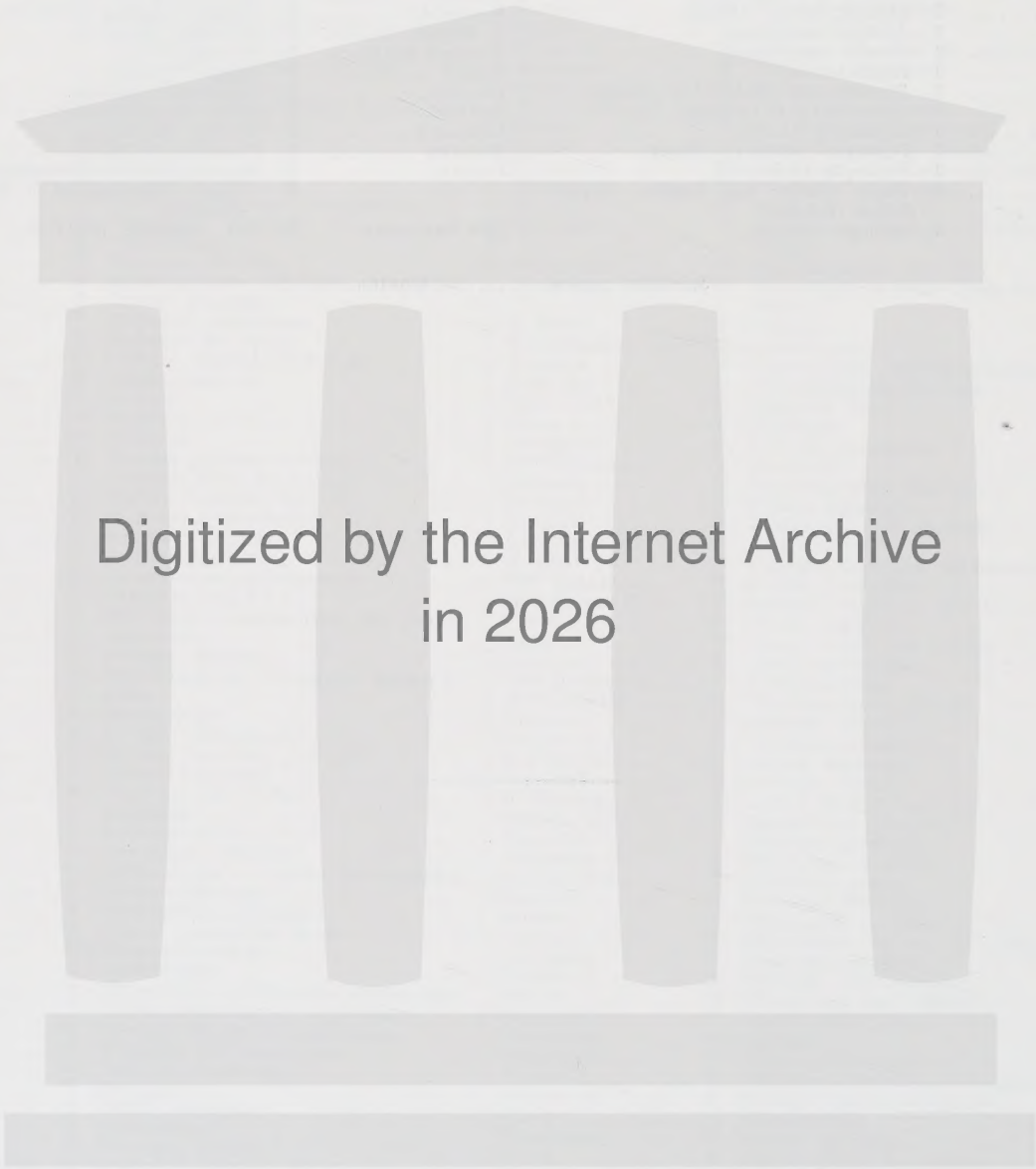
Doyen ..... J. PÉRÈS.

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supér.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BARRABÉ.	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
BOURCART.	T	Géogr. physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND..	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN.....	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER.	T	Biologie physico-chimique.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale. (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Génétique.
GRIVET	T	Radioélectricité.
PONCIN.....	T	Mécanique Générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétragraphie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste.
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL.....	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie.
J. P. MATHIEU	T	Physique (Orsay).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides.
JOST	T	Physiologie comparés.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physiques mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation.
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychlophysiologie.
ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
GELOSO.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
MARÉCHAL	T	Optique théorique et Appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLIERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.C.P.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
E. ROCH.....	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT....	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET.....	T	Chimie minérale.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies.
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY ...	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX.....	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. expér. des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S..
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique (Orsay).
J. E DUBOIS.....	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Physique générale.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Phisiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (3e Cycle.
CASTAING	T	Physique générale.
CURIEN.....	T	Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie vég. (Orsay).
PANNETIER	T	Chimie (S.P.C.N.).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physicochimipue.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODÉ	T	Chimie (S.C.P.N.) (Orsay).
FREYMANN	T	Physiques générale.
GUINOCHET	T	Biol. vég. S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique.
CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.

BIBLIOTHÈQUE

Allard		Chimie Physique.
Berthelot		Physique Nucléaire et Radioactivité.
Bricart		Météorologie et Physique de l'Atmosphère.
Mme Albe-Fessard		Psychophysiologie.
Friedel.....		Physique des Solides et Radioactivité.
M. Julia		Etudes des molécues organiques complexes.
Lender		Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des Rayonnemönts.
Mlle Quintin	T	Electrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemee	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
Guérin	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
M. Chatelet	T	Chimie (S.P.C.N.).
Jean.....	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
Michel L.	T	Phys. théor. des hautes énergies.
Rumpf.....		Chimie (P.C.B.).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein.....	T	Electronique (Orsay).
Bouissières	T	Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme Couture	T	Physique (P.C.B).
Ellenberger	T	Géologie Structurale et Géologie appliquée
Franc	T	Biol. animale (P.C.B.).
Schnell	T	Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski	T	Physiologie générale.
Acher	T	Chimie biol. (Orsay).
Baudoin	T	Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont	T	Géophysique Ionosphère.
Bourreau	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
D. Curie	T	Physique (M.G.P.).
Durand-Delga ...	T	Géologie.
Fréon	T	Chimie (P.C.B.).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des Probabilités.
Cailleux.....	T	Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (M.P.C.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée et à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire.
Mlle Fourcroy ...	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).

Secrétaire général. ..... C. Monier.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538125_0032

A la memoire de Monsieur le Professeur

René AUDUBERT

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A Monsieur le Professeur J.-J. TRILLAT

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S. sous la direction de M. le Professeur J. J. Trillat, ainsi qu'aux Laboratoires de la Société Française DUCO.

Je tiens à exprimer ici mes sentiments de profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. J. Trillat pour l'intérêt avec lequel il a bien voulu suivre et guider ce travail.

Je tiens également à exprimer ma particulière gratitude à Mademoiselle M. Quintin, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris pour l'aide précieuse qu'elle a bien voulu m'apporter à ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur G. Champetier d'avoir bien voulu faire partie du Jury de cette thèse.

Que Monsieur J. Guastalla, Maître de Recherches, veuille bien trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide et les conseils pré cieux qu'il m'a prodigués.

Je tiens, enfin, à remercier tout particulièrement la Direction de la Société Française DUCO, Mademoiselle M. Caillaux, Monsieur M. Dubien et Monsieur J. Petry pour l'aide matérielle et morale qu'ils m'ont prodiguée.

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION

On rencontre fréquemment dans la pratique, des cas où une surface d'un solide est bien mouillée par un liquide donné. Les phénomènes qui entrent en jeu dans ces cas sont essentiellement de *nature dynamique*. Quoique ces phénomènes soient couramment rencontrés, peu d'études systématiques leur ont été consacrées jusqu'ici. Cela est dû, en partie, au fait qu'il est difficile, sinon impossible, d'appliquer dans ces cas les notions courantes telles que l'angle de contact ou la tension d'adhésion pour définir la grandeur du mouillage en jeu. D'autre part, les méthodes empiriques appliquées, telles qu'elles le sont par la plupart des auteurs, à l'étude *dynamique* du phénomène, ne permettent généralement pas d'obtenir des valeurs de mouillabilité reproductibles, même très grossièrement, d'un auteur à l'autre.

Nous avons entrepris cette étude dans le but de définir un « indice de mouillabilité » empirique mais suffisamment reproductible et d'appliquer cette notion à l'étude dynamique du mouillage par divers liquides de certaines catégories de surfaces solides définies.

Nous avons pu ainsi mettre en évidence, d'une manière numérique, des phénomènes dont certains pourraient servir en analyse qualitative. Ce sont, par exemple, l'influence de la constitution chimique de certains hydrocarbures solides sur leur mouillabilité, la détection sensible de la pollution de certaines surfaces par certaines vapeurs, la caractérisation entre deux paraffines légèrement différentes, etc...

GÉNÉRALITÉS

Nous rappellerons quelques notions de base fréquemment utilisées dans l'étude des phénomènes du mouillage.

I. — Forces intermoléculaires.

Ces forces « physiques », nettement moins grandes que les forces dites « de valence », sont aussi appelées « forces de Van der Waals ». Ce sont elles qui assurent la cohésion entre molécules d'un même liquide ou d'un même solide, du moins dans le cas des solides et liquides « moléculaires ». Les phénomènes d'adsorption physique sont également dues aux forces de Van der Waals.

Dans les conditions normales de température et de pression, les distances entre molécules liquides et solides semblables sont telles que les forces de Van der Waals excercent un effet attractif entre ces molécules. Si, cependant, celles-ci sont amenées à se rapprocher très fortement, il se manifeste des forces réspulsives devenant rapidement très considérables, ce qui évite les interpénétrations entre molécules de même famille.

Les phénomènes de mouillage sont les manifestations directement perceptibles d'interactions moléculaires entre une phase liquide et une phase solide.

a) *Phase liquide.*

Par suite de l'effet attractif des forces de Van der Waals, une surface liquide tendra à occuper l'aire la plus petite possible (ou en d'autres termes, à évoluer vers un état de moindre énergie libre). Les molécules d'un liquide possédant une liberté suffisante, ce liquide mis en suspension dans un autre liquide non miscible, ou étant en chute libre dans un gaz, prendra, en conséquence, la forme d'une sphère (fig. 1).

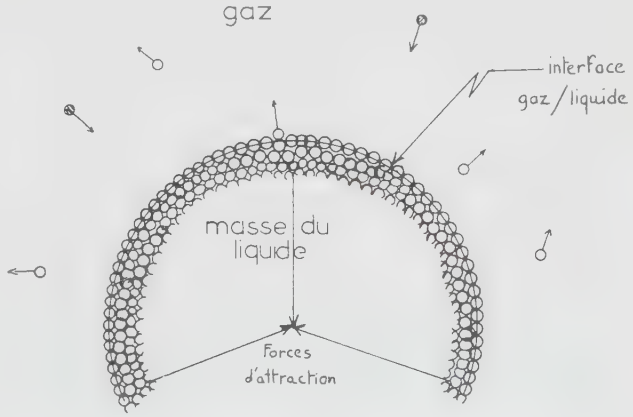


Fig. 1.

Il en résulte, d'autre part, que la surface d'un liquide est à densité moléculaire constante par unité d'aire.

Tension superficielle.

Perturbons cette densité moléculaire superficielle en augmentant, par exemple, la surface. Pour rétablir l'équilibre ainsi rompu il faudra amener en surface des molécules tirées du sein du liquide. Or, ces molécules ainsi arrachées de l'intérieur étaient liées aux autres molécules du liquide par les forces d'attraction physiques. Pour vaincre ces forces il faudra dépenser *un certain travail* W_L, qui équivaut au travail dépensé pour créer d'une façon isotherme et réversible 1 cm² de surface liquide nouvelle (J. Guastalla [3])]. Ce travail W_L, dont la quantité est équivalente à *l'énergie libre superficielle* est exprimé en *ergs par cm²* de surface, équivalent au point de vue dimensionnel à une *force exprimée en dynes par cm.* Cette force est appelée la tension superficielle γ_L (*).

Travail de cohésion.

Harkins et Cheng [1] ont montré que le « *travail de cohésion* » (ou énergie libre de cohésion) W_C, correspondant à la force d'attraction entre molécules d'un même liquide, est le travail nécessaire pour séparer en deux une colonne de liquide de 1 cm² de section, ce qui fait donc apparaître deux surfaces libres, chacune d'un cm². C'est, par conséquent, le double de l'énergie superficielle (ou de la tension superficielle).

$$W_C = 2\,W_L \quad \text{ou} \quad W_C = 2\gamma_L \qquad (1)$$

où : W_C = travail de cohésion

W_L = énergie libre superficielle

γ_L = tension superficielle.

b) *Phase solide.*

De même que la surface d'un liquide, la surface d'un solide possède une énergie libre provenant de forces attractives. Cette énergie superficielle des solides a fait l'objet d'assez nombreuses tentatives de mesure. Les résultats ainsi obtenus ne donnent, cependant, tout au plus, qu'un ordre de grandeur. De même, l'énergie interfaciale solide-liquide n'a jamais pu être mesurée directement.

Certains auteurs emploient les termes « tension superficielle du solide « ou tension » interfaciale solide-liquide ». En considération de la quasi immobilité des molécules des corps solides, l'emploi du terme « tension superficielle » ou « tension interfaciale » est à prohiber.

c) *Systèmes à 2 et à 3 phases.*

On a ici, soit un système phase liquide-phase solide, soit un système phase gazeuse — phase liquide — phase solide. Nous considérerons surtout ce dernier système ici. Une goutte d'un liquide, posée sur une surface solide, le tout environné d'air ou d'un gaz, représente suffisamment bien un tel système (fig. 2).

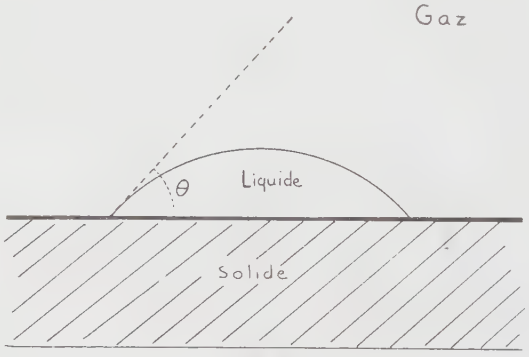


Fig. 2.

Angle de contact.

L'angle θ formé par la tangente à la goutte, au point où une coupe verticale passant par l'axe de la goutte rencontre le plan horizontal de la surface solide, est nommé *angle de contact* (ou angle de raccordement). Par définition, il se mesure toujours dans le liquide. Théoriquement, cet angle peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et 180° : suivant que le liquide mouille plus ou moins parfaitement le solide. En fait, on n'observe jamais des angles de contact $\theta = 180°$.

Travail d'adhésion.

Si l'on veut séparer le liquide du solide, il faut fournir un certain travail. On appelle travail *d'adhésion* W_{SL} le travail nécessaire pour séparer une surface de 1 cm² de liquide de la surface solide. Le travail d'adhésion W_{SL} est donné d'après Harkins et Livingston (2) par la formule

$$W_{SL} = \pi_e + \gamma_L\,(1 + \cos\theta) \qquad (2)$$

où π_e = « pression d'adsorption » de Harkins et coll. Cette quantité π_e qui, considérée par Harkins comme étant la pression du film de vapeur adsorbée, provenant du liquide de mouillage, peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption. Elle est égale à

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{Se}$$

(*) « Tension » superficielle : en effet, la surface du liquide ayant tendance à la contraction, on a souvent proposé l'artifice de représentation consistant à figurer le liquide comme étant entouré d'une enveloppe élastique dont la tension serait la tension superficielle. Dans certains cas, une telle représentation peut être commode; elle n'exprime cependant que très mal l'état physique véritable d'une surface liquide.

où

γ_s = énergie superficielle solide-air

et

γ_{se} = énergie superficielle du solide ayant adsorbé la vapeur du liquide de mouillage.

γ_L = énergie superficielle du liquide (tension superficielle);

θ = angle de contact entre liquide-solide-air.

Le travail d'adhésion entre solide et liquide est toujours positif.

Conditions de l'étalement d'un liquide sur un solide.

Pour qu'il y ait étalement de la goutte de liquide sur le solide, il faut que :

$$W_{SL} \geqslant 2\gamma_L.$$

C'est-à-dire que le travail d'adhésion liquide-solide doit être supérieur au travail de cohésion du liquide.

D'autre part, l'angle de contact θ est déterminé par le rapport du travail d'adhésion w_{SL} au travail de cohésion du liquide, de sorte que :

a) si $\theta = 0°$ $W_{SL} \geqslant 2\gamma_L$ ou $W_{SL}/2\gamma_L \geqslant 1$

b) si $\theta = 90°$ $W_{SL}/2\ \gamma_L = 0{,}5$

c) si $\theta = 180°$ $W_{SL}/2\ \gamma_L = 0$.

Ce cas n'est jamais rencontré.

Energie libre de démouillage $\mathcal{C}$.

[J. Guastalla ([3]). Cette énergie appelée fréquemment « tension d'adhésion » peut être déterminée avec le tensiomètre d'adhésion de J. Guastalla ([4]). Elle est liée à l'angle de contact par la relation :

$$\mathcal{C} = \gamma_L \cos\theta \qquad (3)$$

$\mathcal{C}$ peut être positive ou négative suivant que θ est aigu ou obtus.

La relation [3] est liée au travail d'adhésion W_{SL} par :

$$W_{SL} = \mathcal{C} + \gamma_L. \qquad (4)$$

Cependant, cette relation (4) n'est exacte que si le solide n'est absolument pas mouillé par le liquide et si aucune adsorption de molécules du liquide n'a lieu sur le solide.

Dans le cas où le solide adsorbe des molécules du liquide, il faut faire intervenir le facteur π_e de Harkins (2) et l'on obtient :

$$W_{SL} = \pi_e + \mathcal{C} + \gamma_L. \qquad (5)$$

II. — Méthodes de mesure du mouillage d'une surface solide, non pulvérulente, par un liquide.

Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

A. Celles reposant sur la mesure plus ou moins directe de l'angle de contact θ ou du travail d'adhésion W_{SL}.

B. Les méthodes ne permettant de mesurer ni θ, ni W_{SL} mais donnant directement l'étalement du liquide sur le solide.

A) *Méthodes donnant plus ou moins directement l'angle de contact* θ *ou le travail d'adhésion* W_{SL}.

1° *Mesure directe de l'angle de contact* θ.

On dépose une goutte du liquide sur une surface solide plane, ou encore on place une bulle d'air sous une surface solide plongée dans le liquide. Dans les deux cas on mesure directement l'angle de contact, soit par projection de l'image, soit par mesure au microscope ([5, 6, 7, 8, 9, 10]). La figure 2 représente le schéma d'une goutte ainsi mesurée.

D'autres auteurs emploient, soit des plaques, soit des tubes du solide examiné qu'ils plongent dans le liquide à étudier ([11, 12]).

2° *Mesures indirectes de l'angle de contact.*

a) Ascension dans un tube capillaire recouvert ou constitué par la substance solide à étudier ([13]).

L'ascension h est proportionnelle à $\gamma_L \cos\theta$ On a :

$$h = \frac{2\gamma_L \cos\theta}{r\,g\,p} \qquad (6)$$

où

h = hauteur de l'ascension
r = rayon interne du capillaire
p = densité du liquide
g = gravité en unité c.g.s.

b) Méthode de la tension d'adhésion ([3]) et ([4]) déjà citée et où la relation (3), $\mathcal{C} = \gamma_L \cos\theta$ permet de déduire l'angle θ :

$$\cos\theta = \frac{\mathcal{C}}{\gamma_L} \qquad (7)$$

c) Méthode de la plaque inclinée (tilting plate) ([14]).

d) Méthode du cylindre ([15]).

Dans la première de ces deux méthodes, on incline une plaque du solide à étudier dans le liquide jusqu'à ce qu'au point de raccordement liquide-solide, la surface du liquide reste horizontale.

Dans la méthode du cylindre, on utilise un cylindre finement poli du solide à étudier que l'on plonge dans le liquide jusqu'à ce que le raccordement de

la surface liquide au cylindre se fasse sans distorsion.

e) Mesure de la hauteur d'une goutte ou d'une bulle ([16, 16 a]).

On dépose une goutte sur une surface solide où l'on recueille une bulle d'air sous la surface solide plongée dans le liquide. Si la goutte ou la bulle est grande, de sorte que l'on peut négliger la courbure du sommet, on obtient :

$$1 \pm \cos\theta = \frac{g\,p\,h^2}{2\,\gamma_L} \qquad (8)$$

où

g = gravité

p = densité du liquide

h = hauteur de la goutte ou de la bulle.

Le signe positif est applicable aux bulles, le signe négatif aux gouttes ([17]).

f) Mesure du diamètre de base d'une goutte ([18, 19]).

(C'est la méthode que nous utilisons dans ce travail en l'adaptant à des mesures dynamiques).

Pour éviter la difficile mesure de la hauteur d'une goutte, J. J. Bikerman a proposé de lui substituer, dans le cas des petites gouttes approximativement sphériques, *la mesure du diamètre de base de la goutte :*

$$\frac{\Delta^3}{V} = \frac{24 \sin^3\theta}{\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)} \qquad (9)$$

où

Δ = diamètre de base de la goutte

V = volume de la goutte.

J. J. Bikerman a établi la relation (9) en admettant que la goutte déposée peut être assimilée à un segment sphérique (fig. 3).

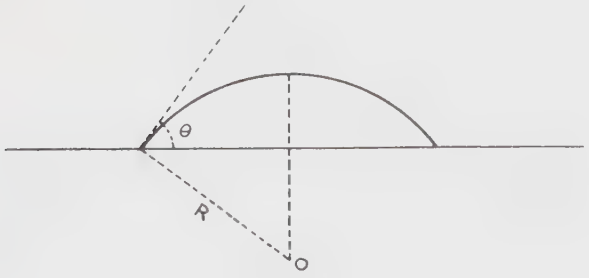


Fig. 3.

R = rayon de la goutte considérée comme segment sphérique;

O = centre de cette sphère.

Dans ce cas, on obtient la relation :

$$\Delta_0 = {}_2R \sin\theta \qquad (10)$$

où R = le rayon de la sphère (ou le rayon de courbure de la goutte).

Δ_0 = le diamètre de base de gouttes à courbure sphérique.

Or, il est très difficile de déterminer la courbure d'une goutte. Aussi préfèrera-t-on exprimer R en se référant au volume V de la goutte.

Le volume d'un segment sphérique étant

$$V = \pi R^3 \left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{1}{3}\cos^3\theta\right) \qquad (11)$$

On obtient ainsi, en se servant des équations (10) et (11), la relation (9).

Pour que cette relation reste utilisable, c'est-à-dire que l'on puisse assimiler la goutte déposée à un segment sphérique, il faut que cette goutte soit très petite afin que l'influence de la pesanteur ne vienne pas perturber trop fortement sa forme. En effet, dans le cas de gouttes de très faible volume, l'effet des forces superficielles l'emporte sur l'effet de la pesanteur. Cependant, pour des gouttes de très faible volume, l'erreur de lecture sur le diamètre augmente assez fortement. L'emploi de gouttes de volumes allant de 20.10^{-4} à 80.10^{-4} cm^3 est recommandé.

Si les variations moyennes du diamètre des gouttes se maintiennent autour de 1 %, les erreurs effectuées sur le rapport $\frac{\Delta^3}{V}$ seront d'environ 3 %.

D'autre part, une erreur de 3% dans l'estimation de $\frac{\Delta^3}{V}$ causera une erreur d'environ 1 % pour l'angle de contact θ, d'après les calculs de J. J. Bikerman.

Cependant, ceci n'est vrai que tant que l'angle de contact θ ne descend pas trop au-dessous de 10°. Au fur et à mesure que l'angle diminue et tend vers 0 les valeurs de $\frac{\Delta^3}{V}$ augmentent de plus en plus rapidement.

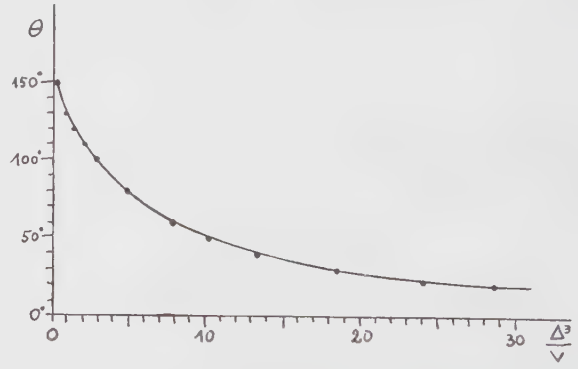


Fig. 4. — (Courbe tracée d'après les valeurs calculées par J. J. Bikerman.)

Les mesures des faibles angles de contact rencontrées dans la littérature offrent fréquemment des erreurs de 20 à 30 % et plus.

Défauts inhérents à l'emploi des mesures de l'angle de contact θ pour la représentation des phénomènes de mouillage. Hystérésis de mouillage.

L'emploi de l'angle de contact pour définir les phénomènes de mouillage présente les inconvénients suivants :

1° Les méthodes de détermination directe de l'angle θ sont peu précises. Dans les meilleures conditions, où $\theta \geqslant 90°$, la mesure directe de l'angle est entachée de nombreuses causes d'erreur, dont la plus grave est de ne mesurer l'angle θ *que pour un seul endroit, pratiquement ponctuel, de l'interface solide-liquide-gaz.* Du fait des hétérogénéités de structure de la surface solide, ainsi qu'en raison des souillures microscopiques possibles de cette surface, cet angle varie *considérablement* d'un point de contact à l'autre de l'interface examinée. *Dans ce cas, la meilleure méthode consiste encore à mesurer la tension d'adhésion* $\mathcal{T}$. Dans le cas où l'angle de contact tend vers 0, les mesures de l'angle ne sont plus applicables, la notion même d'angle de contact perd alors tout sens. Quant à la méthode de mesure de la tension d'adhésion, elle ne fournit ici que la valeur de la tension superficielle γ_L du liquide et ceci quel que soit le solide mouillable utilisé. *Dans le cas où θ tend vers 0, une des méthodes empiriques donnant directement les valeurs de l'étalement du liquide sur le solide peut alors être utilisée avec avantage.*

2° Les méthodes directes de détermination de l'angle de contact θ sont extrêmement sensibles aux moindres souillures locales de l'interface solide-liquide-gaz.

Hystérésis de mouillage.

3° Quand on dépose une goutte sur un solide non ou peu mouillable et que l'on incline légèrement la surface solide, on remarque que la goutte présente deux angles de contact θ_a et θ_r (fig. 4 *a*). Il en est de même si l'on enfonce ou retire une lame du solide dans le liquide étudié (fig. 4 *b*).

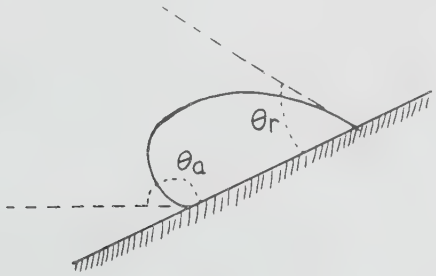


Fig. 4 *a*.

Les 2 angles θ_a et θ_r sont fréquemment nommés angle d'avancement et angle de recul. La différence θ_a-θ_r qui peut être considérable (souvent jusqu'à 40° et plus ([35])] est nommée : *Hystérésis d'angle de contact ou hystérésis de mouillage.* Dans le cas de la mesure du mouillage par la méthode de la tension d'adhésion, cette hystérésis de mouillage se manifeste par l'impossibilité d'obtenir les mêmes tensions d'adhésion $\mathcal{T}$, à l'entrée et à la sortie de la lame dans le liquide. De fait, les courbes que l'on obtient se présentent sous la forme indiquée dans la figure 4 *c* ([3]) et ([4]).

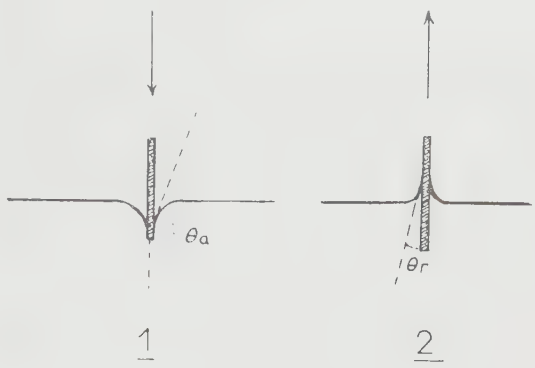


Fig. 4 *b*.

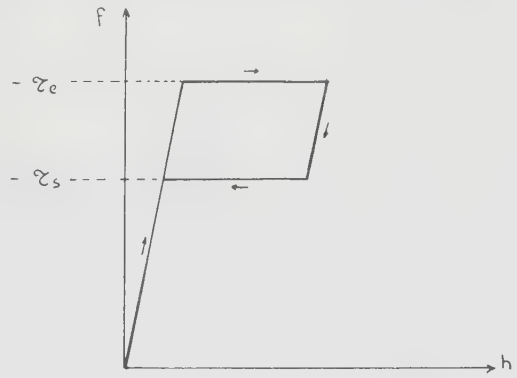


Fig. 4 *c*.

L'hystérésis de mouillage semble être due à deux causes principales : ([36, 37, 38, 17, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]).

1° L'état de la surface solide (rugosité plus ou moins grande.

2° L'adsorption des molécules du liquide ou de sa vapeur à la surface solide (*).

(*) *Nota.* — Dans le cas de la méthode utilisée dans ce travail, nous mesurons en général un étalement liquide correspondant à un angle θ *a*. Cependant, dans certains cas de très mauvais mouillage, ou dans des cas spéciaux, l'étalement mesuré correspond à un angle θ*r*, ou à des valeurs intermédiaires entre θ *a* et θ *r*.

B) *Méthodes donnant une valeur empirique de l'étalement du liquide sur la surface solide.*

Méthodes de mesure de l'étalement d'une goutte.

Toutes ces méthodes peuvent être ramenées au principe suivant : On dépose, soit une goutte, soit une quantité plus forte (1-3 cm³) du liquide à étudier sur la surface examinée. Au bout d'un temps donné on mesure l'étalement du liquide. Selon les différents auteurs, cette valeur d'étalement peut être exprimée de diverses façons. Ont été employées ainsi les caractéristiques suivantes :

Δ = diamètre de la goutte étalée

$\frac{\Delta}{V}$ = diamètre de la goutte étalée/volume de la goutte initiale

$\frac{\Delta^3}{V}$ = d'après la relation (9) de J.J. Bikerman

$\frac{S}{V}$ = surface du liquide étalé/volume du liquide

S = surface du liquide étalé.

Différents auteurs ([18, 20, 21, 22, 23 et 24]) ont ainsi utilisé ces méthodes (qui ne diffèrent entre elles que par la technique, la quantité de liquide mise en jeu et la caractéristique utilisée), pour la mesure statique du mouillage.

Ces méthodes, que nous classerons sous l'appellation « Méthodes de mesure de l'étalement d'une goutte sur une surface solide », quoique empiriques, présentent d'importants avantages :

1° Intégration des valeurs obtenues pour toute la surface mouillée, ce qui n'est pas le cas des mesures directes de l'angle de contact. Si la goutte est déformée, on prendra, dans le cas de la mesure de Δ, par exemple, les valeurs de différents diamètres dont on tirera la valeur moyenne.

Cette intégration des valeurs obtenues permet une bonne reproductibilité des résultats.

2° Emploi dans le cas du mouillage excellent. Dans ce domaine, ce sont pratiquement *les seules méthodes* faciles permettant la différenciation nette entre deux liquides (ou entre deux surfaces solides) de mouillabilité très proche.

3° Exécution assez aisée.

4° Emploi facile pour la *détermination dynamique du mouillage.*

Le mouillage parfait d'un solide par un liquide étant un phénomène essentiellement dynamique, il est clair que les mesures statiques utilisées généralement n'en donneront qu'une image incomplète ou même fausse.

Cependant, l'étude des phénomènes de mouillabilité sous un point de vue dynamique a été rarement entreprise ([25, 26, 27, 28 et 29]).

III. — Méthode utilisée dans ce travail — Discussion.

De notre côté, nous étudierons certains aspects des phénomènes de mouillage en employant une méthode dynamique. En raison des avantages mentionnés précédemment, nous avons choisi la méthode de mesure de l'étalement d'une goutte sur une surface solide en fonction du temps.

Nous représentons le mouillage par le rapport $\frac{\Delta^3}{V}$ établi par J. J. Bikerman [relation (9)], que nous nommerons indice de mouillage.

Plusieurs raisons nout ont déterminé à adopter l'indice $\frac{\Delta^3}{V}$:

a) Il est logique d'utiliser un rapport tel que $\frac{\Delta^3}{V}$ de préférence à des rapports tels que $\frac{\Delta}{V}$ ou $\frac{S}{V}$.

b) L'introduction de la grandeur V (volume de la goutte initiale) présente une importance particulière. Il est normal que le diamètre Δ du liquide étalé soit fonction du volume V de la goutte. Ceci indépendamment des considérations telles que l'action de la pesanteur, par exemple.

Par conséquent, l'emploi de grandeurs telles que Δ (diamètre de la goutte) ou S (surface de la goutte) isolées ne saurait suffire pour obtenir des valeurs de mouillage reproductibles d'un auteur à l'autre. L'importance de V sera discutée plus loin.

c) Au moyen de la relation (9), de J. J. Bikerman, l'indice $\frac{\Delta^3}{V}$ permet, dans *certains cas*, de calculer l'angle de contact θ, ce qui est impossible si l'on utilise uniquement Δ ou S.

Pour pouvoir relier $\frac{\Delta^3}{V}$ à l'angle de contact θ, il faut que cet angle soit compris entre 10 et 90°.

Pour $\theta < 10°$ nous avons vu (fig. 4) que θ ne varie que d'une façon insignifiante quand $\frac{\Delta^3}{V}$ varie très fortement.

Des résultats de valeurs de mouillage ainsi exprimés en θ perdraient toute signification, les variations du mouillage étant alors exprimées en minutes d'angle. Or, l'erreur commise dans la mesure des très faibles angles de contact est de l'ordre de plusieurs degrés quand $\theta = 10°$. Par contre, dans ces cas de mouillage excellent, où $\theta < 10°$ (ou tend vers 0), les variations de mouillabilité sont représentées d'une façon très sensible en adoptant, comme *indice de mouillage, le rapport* $\frac{\Delta^3}{V}$. *La méthode de l'étalement des gouttes permet alors la différenciation nette entre deux liquides de pouvoir mouillant proche.*

Quand $\theta > 90^o$, par contre, on commet une *erreur de lecture* de Δ, (*) d'autant plus forte que l'angle θ est plus obtus. La raison de cette erreur est facilement comprise en examinant le schéma de la figure 5.

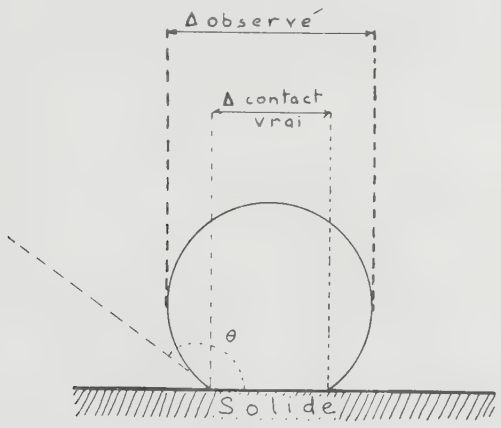


Fig. 5.

On lit ainsi une valeur apparente de Δ, plus forte que la valeur réelle de Δ (de la surface de contact liquide-solide).

Dans le cas des angles θ entre 90 et 100°, l'erreur ne dépasse pas + 2 % ainsi que le montre la figure 6.

Pour nos mesures nous pouvons tenir pour négligeable une erreur de cet ordre de grandeur. En effet, nous lisons, dans les meilleurs cas, le diamètre Δ avec une approximation de $\pm$ 0,1 mm. au maximum. Ces conditions exceptionnellement favorables se trouvent précisément réalisées quand il n'y a pas étalement, mais au contraire, mauvais mouillage ($\theta \geqslant 90^o$). Dans ces cas le diamètre Δ observé est parfaitement circulaire sans aucune déformation.

Dans ces conditions, un diamètre Δ = 3,3 mm observé couramment pour des angles θ de cet ordre de grandeur devra être corrigé à la valeur de 3,3 mm — 0,066 mm = 3,234 mm ce qui fait, en somme 3,2 mm. L'erreur commise sur de tels diamètres Δ sera donc tout au plus de + 0,1 mm et se trouvera dans les limites des erreurs de lecture de Δ pour les angles $\theta \geqslant 90^o$.

Dans certains cas où $\theta = 0$ et que l'étalement est rapide, *l'erreur de lecture peut dépasser* $\pm$ 0,2 mm, surtout si la goutte a une forme irrégulière. Dans la majorité des cas, cependant, l'erreur de lecture est, au maximum de $\pm$ 0,2 mm.

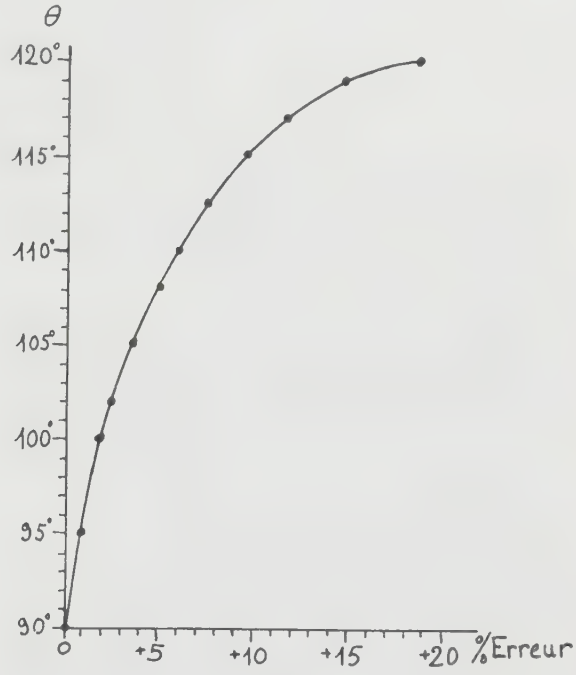


Fig. 6.

En résumé, la relation $\frac{\Delta^3}{V}$ permet, dans *certains cas limités*, de calculer l'angle de contact θ. Pour que les valeurs ainsi obtenues pour θ soient justes, il est nécessaire de travailler avec *de très petites gouttes* (V = 5 à 10.10^{-4} cm³ max.) pour éliminer l'action de la pesanteur. Mais dans ce cas, les erreurs expérimentales (lectures du diamètre Δ, détermination du volume V de la goutte, évaporation ou, au contraire, hydratation du liquide, etc...) augmentent au point de dépasser 50 % dans la plupart des cas. Aussi avons-nous travaillé avec des gouttes un peu plus grosses, tout, en restant dans des limites expérimentalement acceptables (V allant de 40.10^{-4} à 80.10^{-4} cm³). Toutefois, dans nos essais, l'action de la pesanteur n'est plus négligeable et il faut en tenir compte. Nous en verrons plus loin un exemple en abordant la discussion de l'influence du volume V sur les mesures.

d) Le rapport $\frac{\Delta^3}{V}$ varie proportionnellement à l'étalement des gouttes : il est donc *proportionnel au mouillage*, tandis que l'angle de contact θ lui, est inversement proportionnel. $\frac{\Delta^3}{V}$ permet donc une

(*) Dans notre méthode, Δ est mesuré, soit par vision directe à travers un microscope muni d'un micromètre, soit mieux, par photographie en se plaçant *à la verticale* de la goutte posée sur la surface solide, horizontale, à étudier.

La manière consistant à colorer la goutte avec un colorant, puis à attendre l'évaporation du liquide pour mesurer ensuite la trace circulaire de colorant laissée sur la surface, est à éviter : elle mène à des erreurs grossières. Cette façon de procéder a cependant été utilisée par certains auteurs (20).

appréciation plus rapide et plus claire du degré de mouillage que l'angle de contact.

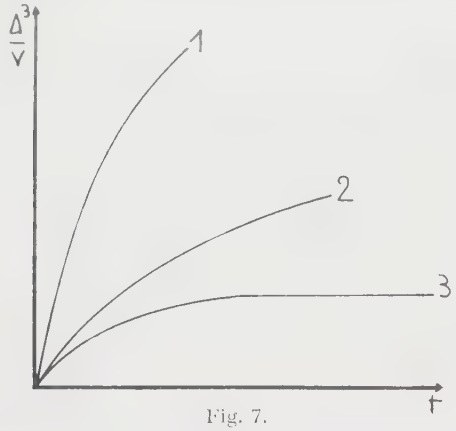


Fig. 7.

Intérêt des méthodes de mesures dynamiques du mouillage.

Celui-ci apparaît dans le cas de la bonne, ou même parfaite mouillabilité. Il n'y a alors plus aucune stabilisation véritable de la goutte : celle-ci s'étend, rapidement d'abord, puis de plus en plus lentement ensuite, jusqu'à recouvrir totalement toute la surface solide offerte. En reportant $\frac{\Delta^3}{V}$ en fonction du temps t, on obtient des courbes de la forme indiquée ci-contre (fig. 7).

Dans ce travail, la mouillabilité sera étudiée sous sa forme dynamique.

Cette représentation, en dehors de son aspect théorique intéressant, permet la distinction entre deux corps de mouillabilité très voisine.

DEUXIÈME PARTIE

APPAREILLAGE UTILISÉ ET MODE OPÉRATOIRE

I. — Appareillage de dépôt des gouttes.

La figure 8 montre l'appareillage utilisé pour le dépôt reproductible de gouttes sur des surfaces solides planes. Il consiste essentiellement en un corps de seringue hypodermique (F) muni de son aiguille, que l'on a adapté à un système pneumatique simple permettant de produire des pressions d'air connues sur le contenu de la seringue.

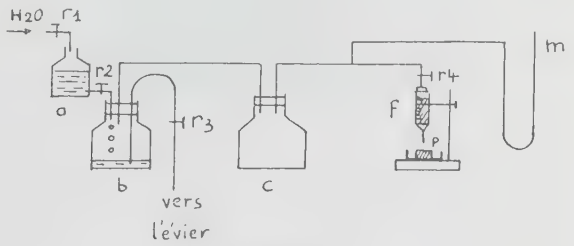


Fig. 8.

Le robinet ($r1$) remplit le flacon (a) avec de l'eau qui s'écoule avec un débit réglable au moyen du robinet (r_2) dans le flacon (b), où elle déplace un certain volume d'air dont la pression, égalisée par le flacon tampon (c), est mesurée par le manomètre (m).

Un robinet (r_4) permet un réglage supplémentaire fin, ainsi que le blocage du liquide dans la seringue, au moment du changement de surface (p) à recouvrir de gouttes.

Enfin, un siphon (s), réglé au moyen du robinet (r_3), permet l'évacuation de l'eau amassée dans le flacon (b).

Des aiguilles hypodermiques de différents diamètres intérieurs permettent d'obtenir des gouttes de volume variable. Nous utilisons, en général, dans nos expériences, des aiguilles de très faible diamètre, en l'occurence, 5/10 de mm (longueur de l'aiguille = 25 mm).Les gouttes ainsi obtenues ont des volumes allant de 82.10^{-4} cm³ à 43.10^{-4} cm³, à 23-24 °C, suivant les liquides et les pressions utilisées.

L'ensemble de l'appareillage est monté dans une pièce dont on s'assure de la constance de la température à $\pm$ 1 °C près, précision suffisante dans notre cas.

II. — Mesure de l'extension des gouttes.

a) *Par lecture directe.* Cette méthode est la plus simple et a été appliquée par nous dans tous les cas où l'extension de la goutte en fonction du temps était nulle ou assez lente. L'appareillage utilisé est schématisé dans la figure 9.

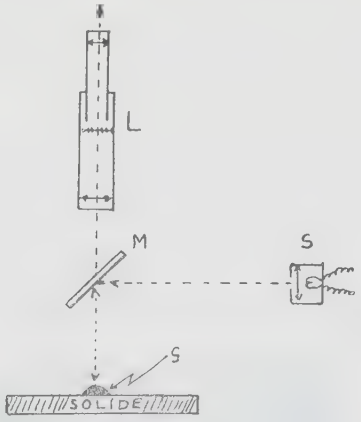


Fig. 9.

La loupe (L), est munie d'un micromètre allant de 0 à 10 mm et gradué en 1/10 de mm. Il est possible d'apprécier 0,05 mm, grossissement de la loupe $\sim$ 20 fois.

La goutte (g) est éclairée par le haut, dans l'axe même de la loupe, par interposition d'un miroir semi-réfléchissant (M) sur le trajet de la lumière, l'éclairage étant réalisé à angle droit de l'axe du montage, au moyen de la source (S) (lampe d'éclairage pour microscope).

Cet artifice de montage permet de voir les gouttes d'un liquide incolore et transparent, placées sur surfaces brillantes ou lisses, se détacher en sombre sur fond brillant, ce qui évite la nécessité de toute adjonction de matières colorantes au liquide utilisé. Une goutte ainsi vue est représentée dans la figure 10.

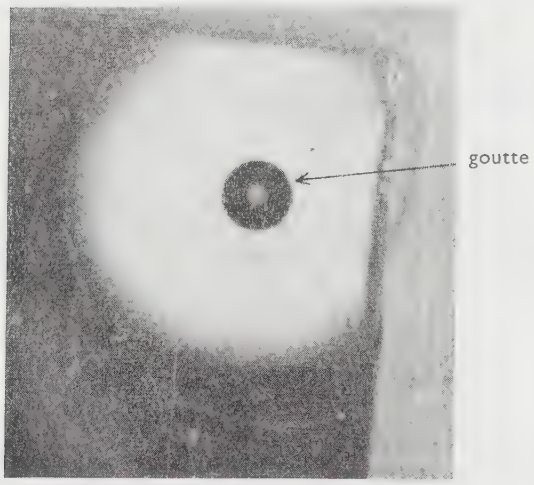


Fig. 10.

Quand la surface sur laquelle on dépose les gouttes est très rugueuse, l'image obtenue est moins bonne et il faut alors adjoindre à l'appareillage un éclairage latéral à angle variable.

Les erreurs effectuées sur ces mesures ne dépassent pas $\pm$ 0,2 mm. pour une goutte de $\Delta = 8$ mm soit 2,5 % quand la forme de la goutte n'est pas trop irrégulière. Quand la forme de la goutte est régulière, les erreurs sont inférieures à $\pm$ 0,1 mm pour une goutte de $\Delta = 8$ mm.

Quand la goutte est *très* irrégulière ou que son extension est rapide, ou bien qu'elle dépasse en Δ les 10 mm de l'échelle du micromètre, la lecture directe n'est plus possible ou devient trop imprécise et il faut recourir alors à l'enregistrement photographique de la forme de la goutte en fonction du temps, deuxième méthode de lecture de Δ utilisée dans ce travail.

Nous procédons d'ailleurs à l'enregistrement photographique de la goutte quand son Δ dépasse 8 mm à la loupe micrométrique, ceci afin d'éviter les erreurs de parallaxe lors de la lecture.

b) *Enregistrement photographique de la goutte.*

Celui-ci est préféré dans tous les cas déjà énumérés ci-dessus, mais particulièrement quand la goutte s'étend rapidement ou irrégulièrement.

Le montage, est au point de vue optique, analogue à celui de la figure 9, avec la différence qu'ici la loupe est remplacée par un appareil photographique, type « Reflex » format 24 $\times$ 36. Les photographies de la goutte sont prises directement, sans l'intermédiaire de la loupe, puis agrandies. Pour trouver le Δ réel de la goutte, on étalonne en photographiant, soit des gouttes de Δ connu, soit la graduation d'une règle de précision ou d'un pied à coulisse. La lecture du Δ apparent est effectuée sur l'agrandissement photographique ($\times$ 1,40) au moyen d'une loupe simple avec division micrométrique (graduation en 0,5 mm appréciation de 0,2 mm). L'erreur maximale ainsi commise ne dépasse pas $\pm$ 4 % dans les plus mauvais cas (étalement très irrégulier de la goutte).

L'appareil, placé à 0,55 M de l'objet, photographie, en même temps que la goutte, un chronomètre déclenché au moment où la goutte est déposée sur la surface. L'on obtient ainsi des images de l'étalement de la goutte en fonction du temps.

Nous donnons en figure 11 *a*, 11 *b*, 11 *c*, 11 *d*, 11 *e*, et 11 *f* un exemple d'un tel enregistrement. Il s'agit de gouttes de phtalate de dibutyle déposées sur une surface de verre nettoyée au mélange sulfochromique, puis chauffée au rouge dans la flamme pour détruire toute trace d'impureté superficielle.

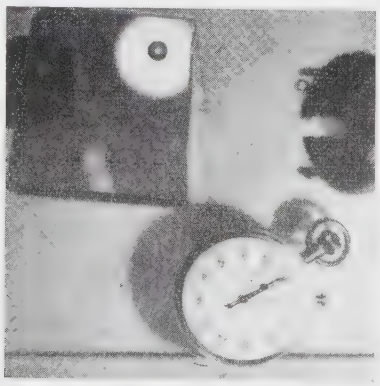


Fig. 11 *a*. 8/10 scc

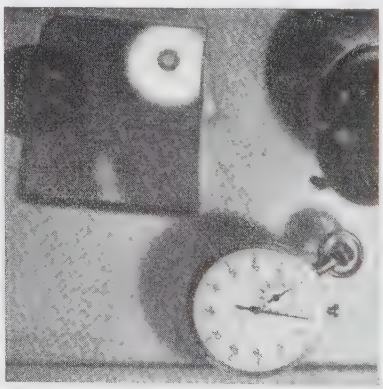


Fig. 11 *b*. 7 sec

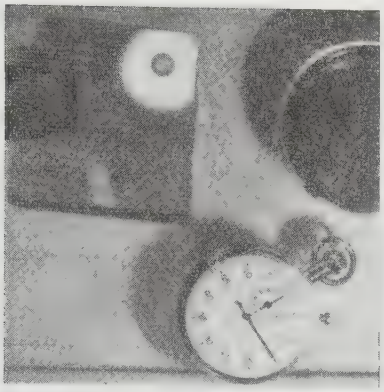


Fig. 11 *c*. 15 sec

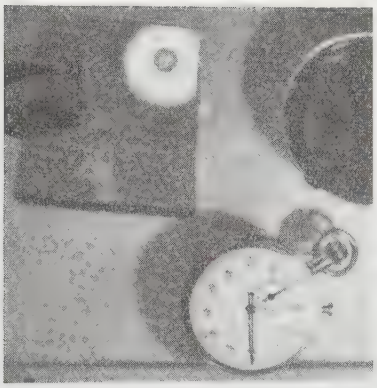


Fig. 11 *d*. 20 sec

Fig. 11 *e*. 30 sec

Fig. 11 *f*. 59 sec

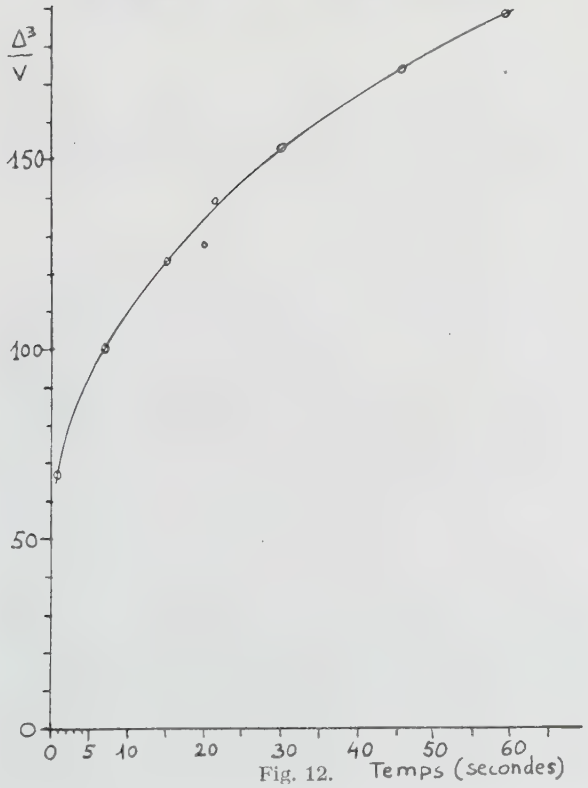


Fig. 12.

La courbe correspondante obtenue est montrée en figure 12.

III. — Influence de différents facteurs sur les résultats expérimentaux.

a) *Influence du volume V des gouttes.*

Il est très important de déterminer pour chaque expérience le volume des gouttes du liquide utilisé. Nous donnons pour exemple, dans la figure 13, la

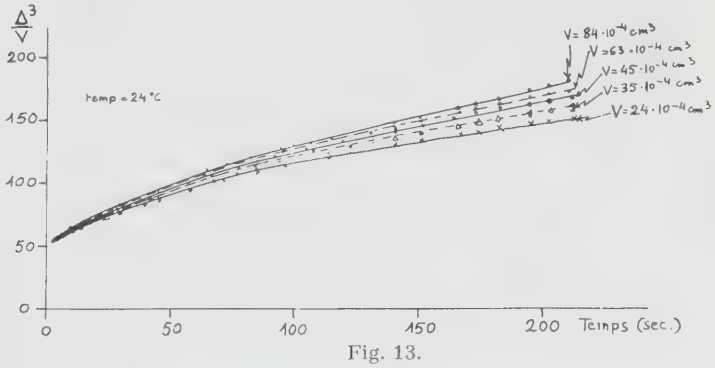


Fig. 13.

courbe d'étalement de gouttes de phtalate de dibu-

tyle de divers volumes sur une surface d'une résine alkyde (*).

On voit que si, pour les deux premières minute des l'étalement, les courbes se confondent pratiquement, aux erreurs d'expérience près, elles s'écartent cependant ensuite de plus en plus les unes des autres. La concordance des différentes valeurs de $\frac{\Delta^3}{V}$ *pour divers volumes*, V n'est donc pas *rigoureusement réalisée dans le cas d'un bon étalement.*

Dans le cas de non étalement, la concordance, par contre, est satisfaisante.

C'est particulièrement le cas de l'étalement du phtalate de dibutyle sur surfaces de quartz fondu, nettoyées au mélange sulfo-chromique, puis fortement flambées, et sur surfaces de mica fraîchement clivé (fig. 14).

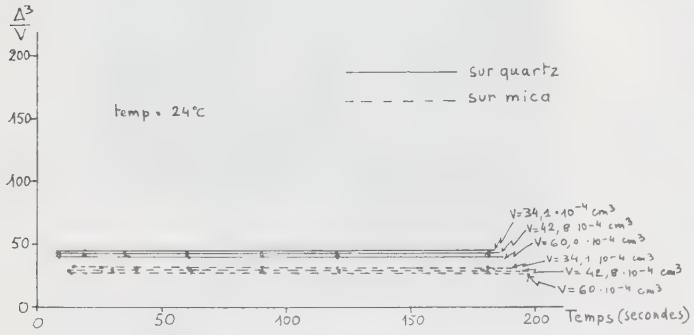


Fig. 14.

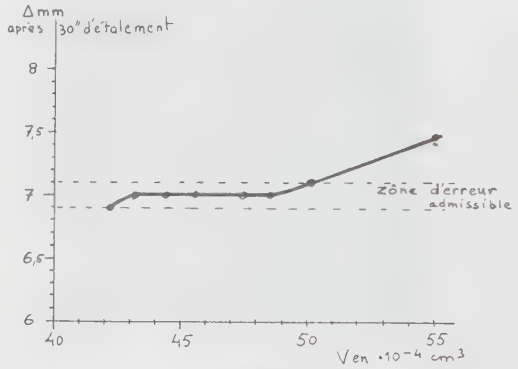
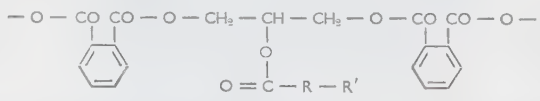


Fig. 15.

Cependant, même dans le cas d'un bon étalement, on peut admettre une certaine variation dans le volume des gouttes des liquides à comparer. La figure 15 montre, dans le cas de l'étalement du phtalate de dibutyle, sur une surface d'une résine d'acétate de polyvinyle (**), que dans une zone comprise entre $V = 42.10^{-4}$ et 50.10^{-4} cm³ le diamètre Δ des gouttes obtenu ne varie pratiquement pas, ou ne varie que dans les limites des erreurs expérimentales normales ($\pm$ 0,1 mm).

(*) Résine alkyde à l'huile de ricin déshydratée et durcie par polymérisation vers 140 °C.

Formule probable :



R = acide 9-11 linoléique

OCO $(CH_2)_7$ - CH = CH - CH_2 - CH = CH

R' = acide 9-10 linoléique

OCO $(CH_2)_7$ CH = CH — CH = CH — CH_2

(**) « Rhodopas M » (Rhône-Poulenc). Poids moléculaire = 9-10000.

Nous avons constaté, d'une façon générale, que quand les volumes des gouttes utilisées ne dépassaient pas une valeur d'environ 45.10^{-4} cm³, une variation de $\pm$ 10 % dans le volume de ces gouttes pouvait être admise sans trop d'inconvénient (*).

Il sera cependant utile de préciser dans chaque cas le volume V *des gouttes utilisées pour obtenir des résultats suffisamment reproductibles.* Pour cela il faut connaître les facteurs expérimentaux qui déterminent le volume des gouttes.

Les facteurs que nous pouvons faire varier, sans pour cela toucher à la nature même des liquides utilisés, sont les suivants :

1° La pression P exercée sur le liquide dans le corps de seringue;

2° La durée d'écoulement des gouttes, celle-ci étant d'ailleurs, toutes choses égales, fonction de la pression P.

3° La température.

(*) L'explication de ce fait semble être la suivante :

1° Gouttes de volume $V \leqslant 45.10^{-4}$ cm³. Les gouttes sont très légères, l'action de la pesanteur est négligeable au moment de l'impact sur la surface solide : il n'y a pas d'écrasement. L'étalement s'effectue uniquement sous l'influence des forces superficielles mises en jeu. Les très faibles différences de diamètres dues à une variation relative de $\pm$ 10 % du volume de telles gouttes ne sont pas détectées par notre appareillage de mesure (sensibilité $\sim$ 0,1 mm de diamètre). De plus, au fur et à mesure que l'étalement continue, les irrégularités de la surface solide examinée masquent les faibles différences de diamètre entre ces gouttes de volume légèrement différent.

2° Gouttes de volume $V > 48.10^{-4}$ cm³. Ici, le poids de la goutte influe rapidement au fur et à mesure que l'on se sert de gouttes de volume de plus en plus élevé. L'action de la pesanteur devient prépondérante pour les grosses gouttes au moment de l'impact de celles-ci sur la surface solide. Il y a écrasement de la goutte et le diamètre d'étalement obtenu est d'autant plus important que cet écrasement est plus considérable. L'effet obtenu serait pratiquement le même si l'on utilisait des gouttes de même volume que l'on laisserait tomber d'hauteurs de plus en plus grandes (voir § *d*) ci-après.

b) *Influence sur le volume des gouttes de la pression (P) exercée sur le liquide contenu dans la seringue.*

La figure 16 donne, en exemple, une courbe de volumes fonction pression [V(P) à la température de 24 °C] dans le cas du phatalate de butyle.

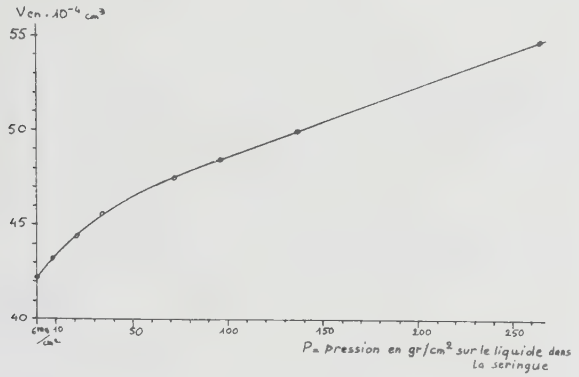


Fig. 16.

Dans ce cas le volume de la goutte augmente rapidement quand la pression sur le liquide dans la seringue dépasse 72 g/ cm². En comparant cette courbe à celle de la figure 15 nous voyons, cependant, qu'il faut dépasser une pression de 100 g/cm² pour qu'il y ait un changement de diamètre Δ sensible des gouttes étalées.

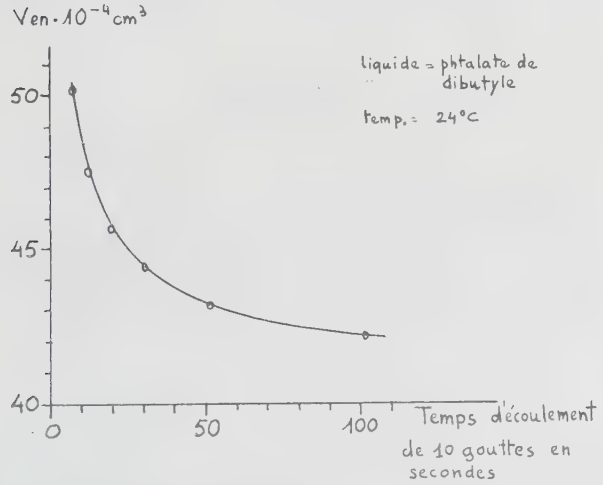


Fig. 17.

c) *Influence du temps* (ou de la vitesse $= \frac{1}{\text{temps}}$) *d'écoulement des gouttes sur leur volume.*

Naturellement, le temps d'écoulement d'une goutte est, toutes choses égales, fonction de la pression exercée sur le liquide. Nous donnons cependant, dans la figure 17, un exemple d'une courbe V(T) où T = temps d'écoulement de 10 gouttes : on voit que le volume V augmente quand la durée d'écoulement (T) diminue.

Différents auteurs dont Guye et Perrot ([72, 73]), Vaillant ([74]), Abonnenc ([75]), Hauser, Edgerton, Holt et Cox Jr. ([76]) et Harkins et coll. ([30]) avaient d'ailleurs déjà trouvé des relations analogues : quand la vitesse d'écoulement augmente, le poids de la goutte augmente. Dans cet exemple, les pressions exercées sur le liquide dans la seringue sont graduellement croissantes. Cette courbe complète celle de la figure 16.

Les points *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* et correspondent à différentes pressions exercées sur le liquide dans la seringue,

Point *a*	= pression	135,4	gr/cm²
b	—	71,7	—
c	—	33,5	—
d	—	20,7	—
e	—	8,0	—
f	—	0,006	—

d) *Influence de la hauteur de chute des gouttes sur leur diamètre d'étalement.*

Cette étude avait déjà été entreprise par Boutaric et Baujard ([20]). Ces auteurs avaient trouvé que pour l'eau et une solution aqueuse d'alcool amylique, le diamètre des gouttes étalées variait proportionnellement à la hauteur de chute. Nous avons repris cette étude pour d'autre liquides (acide oléique, huile de paraffine, éthylène glycol, diéthylène glycol, etc...) et nous retrouvons les mêmes résultats que ces auteurs.

La hauteur de chute de nos gouttes est de 3 cm au-dessus de la surface solide à examiner.

e) *Influence de la température sur le volume des gouttes.*

L'influence de la température sur le volume (V) des gouttes est évidemment assez considérable. Par exemple, si l'on obtient, à temps d'écoulement égal, des gouttes de $V = 35{,}0.10^{-4}$ cm³ à 20 °C. Celles-ci passeront à $V = 34{,}5.10^{-4}$ cm³ à 24 °C : *le volume (V) des gouttes, toutes choses égales, diminue quand la température augmente.*

f) *Facteurs divers.*

D'autres facteurs agissent également sur le volume des gouttes. Nous ne les considérerons pas ici, d'autres auteurs les ayant étudiés en détail. Ce sont, la tension superficielle γ_L, la composition de l'atmosphère environnant les gouttes en formation, la densité du liquide, la viscosité du liquide, etc... ([31, 32, 33, 34]).

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS PAR L'EMPLOI DE LA MÉTHODE DE MESURE DYNAMIQUE DU MOUILLAGE

(Extension liquide f. temps).

I. — Introduction.

Nous avons appliqué la méthode à l'étude du mouillage de trois catégories de corps solides, par différents liquides.

Les corps solides étudiés sont :

a) Solides contenant SiO_2 1° verre; 2° quartz; 3° Mica.

b) Hydrocarbures saturés et cycliques.

c) Haut polymère vinylique = acétate de polyvinyle Les liquides utilisés sont :

a) Des corps polaires :

Eau; H_2O.

sol. aqueuses d'agents tensio-actifs :

a) sol. de « Teepol » $[R — CH_2SO_3]^-Na^+$;

b) sol. de Bromure de cétyl-triméthyl ammonium = $[C_{16}H_{33} — N — (CH_3)_3]^+Br^-$.

Glycérine : $CH_2OH — CHOH — CH_2OH$.
Éthylène-glycol : $CH_2OH — CH_2OH$.
Diéthylène : glycol : $O(CH_2CH_2OH)_2$.
Propylène glycol (1,2-Propane diol) :

$$CH_2OH — CHOH — CH_3.$$

Acide oléique : $C_8H_{17}CH = CH(CH_2)_7COOH$.
Monoacétine de la glycérine = (mono acétate du glycérol) : $C_3H_5 — (OH)_2 — OOC — CH_3$.
di et tri-acétine de la glycérine = (di et triacétates du glycérol) :

di $= C_3H_5 — (OH) — (OOC — CH_3)_2$.
tri $= C_3H_5 — (OOC — CH_3)_3$.
Phtalate de dibutyle $C_6H_4(COO — C_4H_9)_2$.

b) Un corps non polaire :

L'huile de paraffine (ou de vaseline) purifiée $CH_3 — (CH_2)_n — CH_3$.

Ces liquides sont représentés dans le tableau I avec leurs tensions superficielles γ_L décroissantes, mesurées au tensiomètre de Lecomte du Nouy (méthode d'arrachement d'un anneau), à la température de 23 °C.

TABLEAU I

Liquides	Tension superficielle γ_L à 23 °C
Eau	72,0 à 72,4
Glycérine	62,1
Éthylène glycol	47,7
Di-éthylène glycol	45,1
Glycérine mono-acétine	42,0
Glycérine di-acétine	39,1
Propylène glycol	36,6
Glycérine tri-acétine	35,6
Phtalate de di-butyle	33,6
Solution aqueuse à 4 % de teepol	32,3
Acide oléique pur	31,5
Solution aqueuse à 0,4 % bromure de cétyl-triméthyl-ammonium	30,9
Huile de paraffine purifiée	30,7

II. — Conditions expérimentales.

a) *Température.* — Toutes les expériences suivantes ont été effectuées, sauf indication contraire, à la température de 24 ± 1 °C.

b) *Volume des gouttes.* — A cette température, le volume V des gouttes utilisées est représenté dans le tableau II, par ordre de volumes décroissants.

TABLEAU II

Volumes V en 10^{-4} cm³ des gouttes des différents liquides à 24 ± 1 °C.

Lquides	V en 10^{-4} cm³
Eau	81,9
Éthylène glycol	65,2
Huile de paraffine	60,4
Diéthylène glycol	60,3
Glycérine	57,3
Propylène glycol	53,6
Glycérine monoacétine	53,4
Acide oléique	52,8
Solution aqueuse à 0,4 % de Bromure cétyl-triméthyl-ammonium	51,3
Solution aqueuse à 4 % de Teepol	49,1
Glycérine diacétine	47,7
Glycérine triacétine	43,1
Phtalate de dibutyle	42,8

En raison de la valeur élevée du volume ($V = 81{,}9 . 10^{-4}$ cm³) de l'eau, valeur très distincte des volumes des gouttes des autres liquides, on ne pourra effectuer des comparaisons entre le mouillage par l'eau et le mouillage par les autres liquides que dans le cas où l'eau ne s'étale que faiblement sur la surface étudiée.

c) *État de la surface solide.* — De nombreux auteurs ont démontré l'importance de l'état de surface dans les phénomènes de mouillage ([36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51 et 52]).

J. J. Trillat et R. Fritz ([48, 49]) ont démontré que les métaux polis ne se mouillent pas par les acides gras (acide stéarique), tandis que sur les mêmes métaux, grossièrement dépolis, l'acide gras s'étale facilement. Ils ont également démontré l'importance de la géométrie du dépolissage (striage parallèle ou striage « en croix »).

J. J. Bikerman ([50]) et ([52]) a montré que ce mouillage dépend de l'angle de contact : quand $\theta < 90°$ une surface rugueuse est mieux mouillée qu'une surface lisse; quand $\theta = 90°$ il n'y a pas d'influence de l'état de surface, et, quand $\theta > 90°$ une surface rugueuse est moins bien mouillée qu'une surface lisse.

Nous indiquerons donc, dans chaque cas particulier, l'état de la surface utilisée.

Les points des courbes obtenues représentent les moyennes d'au moins 5 mesures quand la concordance était bonne (variations de $\Delta \leqslant 0{,}1$ mm) et de plus de 50 mesures quand la concordance était mauvaise.

Les essais ont été effectués dans l'atmosphère du laboratoire, humidité relative ~ 35 %.

III. — Étude de la mouillabilité de diverses surfaces solides.

a) *Solides contenant des groupes* SiO_2 :

1° Verre.

2° Quartz.

3° Mica.

1° *Verre.* — Le verre utilisé est un verre ordinaire contenant approximativement :

SiO_2	72 %
Na_2O	14 %
CaO	11 %
MgO	1,5 %
Al_2O_3 et divers	1,5 %

C'est un verre à réaction alcaline prononcée due aux ions Na^+ et Ca^{++}, principalement. Sa surface est lisse et plane.

2° *Quartz.* — Le Quartz est de la silice SiO_2 fondue, à réaction acide. Sa surface est optiquement polie.

3° *Mica.* — Le mica, variété musovite (K_2O, $_3Al_2O_3$, SiO_2, $_2H_2O$), fraîchement clivé a une surface macroscopique assez lisse; cependant la structure fine de la surface montre de nombreux gradins. La surface a une réaction alcaline due aux ions K^+.

Dans les figures 18, 19 et 20, on montre les courbes de mouillage de l'eau sur, respectivement, le verre, le quartz et le mica.

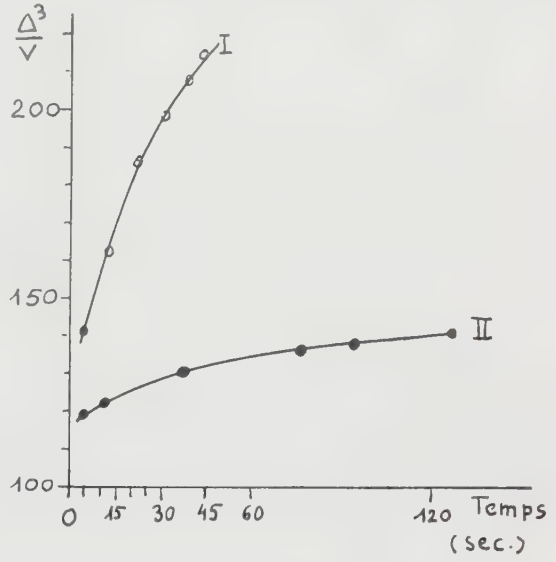


Fig. 18. — *Eau sur verre.*

La courbe I est relative à une surface de verre lavée au mélange sulfo-chromique tiède, passée dans une solution tiède à 5 % de NaOH, lavée longuement à l'eau distillée exempte de graisse, puis chauffée 5 mn à 390 °C et refroidie lentement.

La courbe II concerne une surface moins bien nettoyée, uniquement lavée au mélange sulfo-chromique, à la solution de NaOH, puis à l'eau. Séchage à l'air vers 60 °C.

On voit l'influence des souillures superficielles en comparant les courbes I et II. Dans le cas de la courbe I toute souillure, ainsi que la vapeur d'eau a disparu : *l'étalement de l'eau est très rapide.* Dans le cas de la courbe II la surface reste souillée par d'infimes traces grasses ainsi que par une adsorption très forte de vapeur d'eau : l'étalement de l'eau est très ralenti.

De nombreux auteurs ont étudié la souillure du verre par les matières grasses [voir J. J. Trillat ([53]) et R. Merigoux ([54])], H. Devaux ([55]) a montré que ces souillures grasses sont très tenaces.

L'influence de la vapeur d'eau sur le mouillage a également été approfondie et a été reconnue comme

étant considérable, surtout dans le cas du verre ([55] [56, 57, 54]).

Cependant dans le cas étudié ci-dessus, les impuretés actives adsorbées par le verre semblent être de nature grasse.

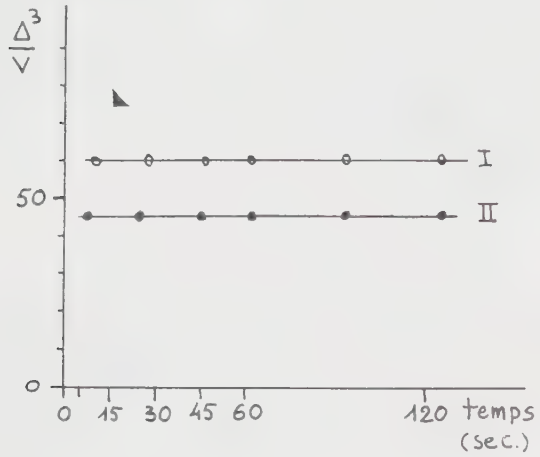


Fig. 19. — *Eau sur le quartz.*

Ici encore, la droite I est relative à une surface bien nettoyée et chauffée ensuite 10 mn à 900 °C et la droite II à une surface moins bien nettoyée et non chauffée. Cependant, *dans les deux cas*, quoique les valeurs de I soient supérieures aux valeurs de II, IL N'Y A PAS D'ÉTALEMENT DE L'EAU SUR LE QUARTZ.

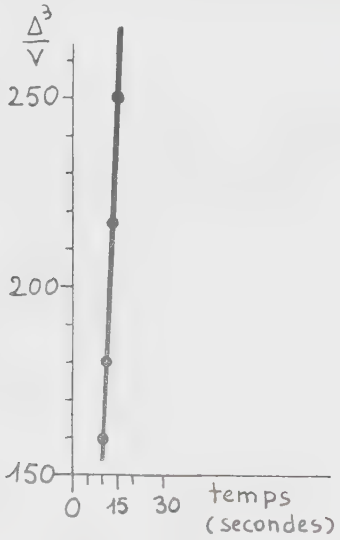


Fig. 20. — *Eau sur mica.*

Il s'agit ici d'une surface de mica fraîchement clivée. L'ÉTALEMENT DE L'EAU EST EXTRÊMEMENT RAPIDE.

En résumé : Eau sur verre, quartz et mica propres. En comparant les courbes 18 I, 19 I, et 20 on voit que l'eau sétend très rapidement sur le mica, un peu plus lentement sur le verre et pas du tout sur le quartz.

Les mouillabilités, exprimées en $\frac{\Delta^3}{V}$ sont, au bout de 15 sec :

Mica = 235-240.
Verre = 168.
Quartz = 60.

L'alcalinité, dûe aux ions K^+ est plus accentuée pour le mica dans l'eau que pour le verre dans l'eau, où cette alcalinité est dûe aux ions Na^+. Enfin, la surface du quartz SiO_2 est acide dans l'eau.

Divers auteurs arrivent à des résultats analogues. Ainsi, REHBINDER, LIPETZ, RIMSKAJA et TAUBMANN ([58]) trouvent un angle de contact $\theta = 0°$ pour une goutte d'eau posée sur un mica muscovite plongé dans le benzène et L. P. GUASTALLA et J. GUASTALLA ([59]) trouvent que la tension d'adhésion eau/mica clivé est de σ_e env. + 43 dynes/cm, σ_s environ + 70 dynes/cm.

D'autre part, REHBINDER, LIPETZ, RIMSKAJA et TAUBMANN donnent un angle de contact θ pour l'eau sur SiO_2 *cristallisé* = 0° à 10° suivant les échantillons.

1 *b*) *Acide oléique sur verre.* — Surface de verre bien nettoyée, puis chauffée 5 mn à ~ 370 °C. Refroidissement lent. *Très lente et faible extension de la goutte* (fig. 21).

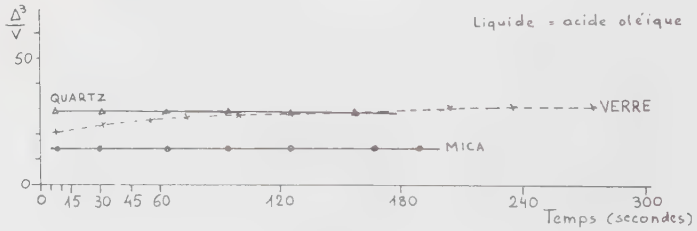


Fig. 21.

2 *b*) *Acide oléique sur quartz.* — Surface nettoyée comme la surface de verre, mais chauffage 10 mn à ~ 900 °C. *Pas d'extension de la goutte* (fig. 21).

3 *b*) *Acide oléique sur mica.* — Mica fraîchement clivé. *Pas d'extension de la goutte* (fig. 21).

Les mouillabilités après 15 sec, exprimées en $\frac{\Delta^3}{V}$, sont :

Quartz = 29
Verre = 21.
Mica = 14.

On voit que la mouillabilité, en général, est très

faible et quelle est minimum pour le mica. Au bout de 180 sec on a : $\frac{\Delta^3}{V}$ pour

Quartz = 29.
Verre = 30.
Mica = 14.

Puis l'extension sur verre se stabilise.

1 c) *Huile de paraffine sur verre.* — Surface de verre bien nettoyée et chauffée comme ci-dessus. *Extension assez notable et rapide de la goutte* (fig. 22).

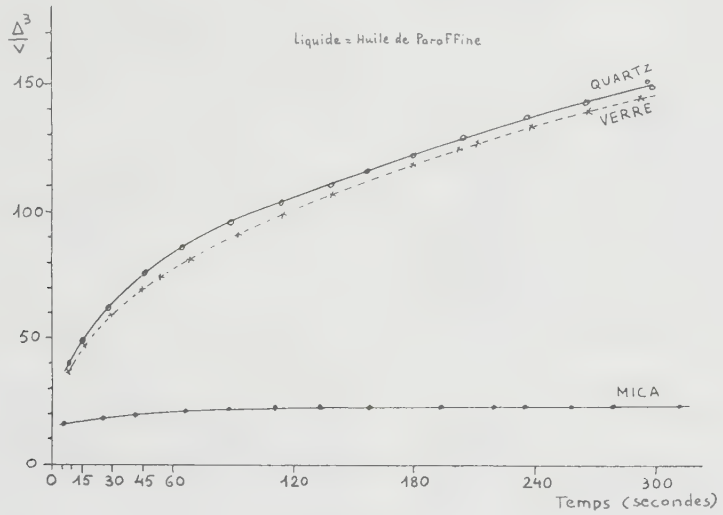


Fig. 22.

2 c) *Huile de paraffine sur quartz.* — Surface bien nettoyée et chauffée fortement. *Extension de même allure que pour le verre* (fig. 22).

3c) *Huile de paraffine sur mica.* — Mica fraîchement clivé. *Extension faible puis stabilisation* (fig. 22).

Au bout de 180 sec on a :

Quartz : $\frac{\Delta^3}{V}$ = 123.

Verre : $\frac{\Delta^3}{V}$ = 119.

Mica : $\frac{\Delta^3}{V}$ = 23.

Quand on compare ces chiffres avec ceux obtenus pour l'acide oléique, on remarque la rapide extension de l'huile de paraffine, formée d'hydrocarbures saturés, corps non polaire, en comparaison du très faible mouillage produit par l'acide oléique, corps très polaire. Ces phénomènes ont été constatés qualitativement par d'autres chercheurs qui en ont fourni l'explication.

Dans le cas des acides gras, Devaux ([55]) considère que c'est la vapeur d'eau adsorbée par le verre qui empêche l'huile de s'étaler. Cependant, dans notre cas, l'eau a été chassée par le chauffage violent. Merigoux ([54]) distingue entre deux modes de contamination, la contamination par vapeur où l'humidité joue un rôle inhibiteur et la contamination par cheminement où elle joue un rôle accélérateur.

La faible extension de la goutte au début du dépôt (fig. 21) peut s'expliquer par une progressive adsorption de vapeur d'eau de l'atmosphère par le verre desséché.

J. J. Trillat et R. Fritz ([48]) constatent que l'acide stéarique ne s'oriente pas sur le quartz et ne le mouille que très mal. Nous constatons le même effet pour l'acide oléique (fig. 21).

Enfin, P. Woog ([60, 61, 62 et 63]) démontre que les hydrocarbures saturés s'étendent plus rapidement sur le verre que l'acide oléique. Il explique cette anomalie par l'orientation des acides gras sur les surfaces de verre, orientation qui n'a pas lieu avec les hydrocarbures non polaires. D'autres auteurs ([64], [65]) étudiant l'extension de l'huile de vaseline sur diverses surfaces trouvent que celle-ci mouille bien le verre propre.

En résumé, nous trouvons, en comparant les courbes des figures 21 et 22 que :

— *l'acide oléique* ne s'étend pas sur le mica et sur le quartz. Il s'étend d'abord très faiblement et très lentement sur le verre sec et propre. Cette extension s'arrête rapidement (après 2 mn environ), la surface de verre étant placée dans l'atmosphère du laboratoire (humidité relative $\sim$ 40 %).

— *l'acide oléique* mouille très mal le mica, le verre et le quartz. Ce mouillage est minimum pour le mica et maximum pour le quartz.

— *L'huile de paraffine* s'étend rapidement et fortement sur le quartz et le verre. Elle s'étend faible-

ment et lentement sur le mica. Cette extension sur mica s'arrête au bout de 2 mn environ. L'extension sur verre et quartz continue jusqu'à recouvrement complet des surfaces.

— *L'huile de paraffine* mouille fortement le quartz et le verre. La mouillance pour le mica est faible et *comparable à celle de l'acide oléique sur ce corps ce qui pourrait faire croire que l'huile de paraffine est, au moins partiellement, orientée sur la surface du mica.* Cependant, cette hypothèse est difficile à admettre. Il est peu probable que les groupements CH_3 de l'huile de paraffine soient attirés par les surfaces recouvertes d'ions K^+ du mica.

1 *d*) *Étalement sur verre de:*

I. Glycérine.

II. Monoacétine de la glycérine.

III. Diacétine de la glycérine.

IV. Triacétine de la glycérine (fig. 23).

2 *d*) *Étalement des mêmes liquides sur quartz* (fig. 23).

3 *d*) *Étalement des mêmes liquides sur mica* (fig. 23).

Les surfaces sont traitées de la même façon que précédemment, le verre et le quartz bien nettoyés, puis fortement chauffés, le mica fraîchement clivé.

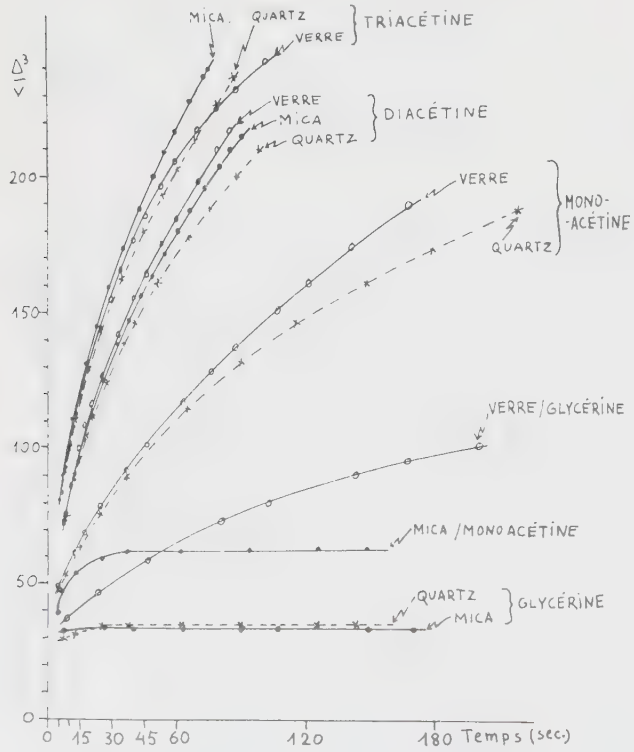


Fig. 23.

Les résultats résumés dans les courbes de la figure 23 montrent :

1° *Sur verre,* la glycérine s'étale bien, les glycérines mono, di et triacétines s'étalant mieux et *ceci d'autant plus qu'il y a plus de groupements acétyle dans la molécule.* Ainsi, avons-nous, au bout de 60 sec d'étalement :

$$\frac{\Delta^3}{V}$$

Glycérine = 64
Monoacétine = 113
Diacétine = 185
Triacétine = 205

2° *Sur quartz,* la glycérine ne s'étale pas, par contre, les mono, di et triacétines s'étalent bien, quoique moins fortement que sur verre. On a, au bout de 60 sec :

$$\frac{\Delta^3}{V}$$

Glycérine = 35
Monoacétine = 110
Diacétine = 170
Triacétine = 200.

On voit que dans l'ensemble l'étalement est moins prononcé que sur verre.

3° *Sur mica,* la glycérine ne s'étale pas, la monoacétine s'étale mal, l'étalement cessant au bout de 35 sec environ. Par contre, les di et tri-acétines s'étalent très bien et atteignent les valeurs obtenues pour le verre et le quartz. On a ici, au bout de 60 sec d'étalement :

$$\frac{\Delta^3}{V}$$

Glycérine = 34
Monoacétine = 62
Diacétine = 180
Triacétine = 217.

En résumé : pour les liquides ne contenant pas de groupement acétyles (glycérine), ou à faible taux d'acétylation (monoacétine), le solide le plus mal mouillé est le mica.

Quand le nombre de groupements acétyles augmente, le mica se mouille aussi bien que le verre et le quartz (diacétine) et à fort taux d'acétylation (triacétine), le mica est mieux mouillé que le verre et le quartz.

Le quartz n'est que très mal mouillé par les liquides sans groupements acétyles (glycérine), mais il est très sensible aux groupements acétyles : sa mouillabilité augmente fortement dès que l'on passe à la monoacétine.

Enfin, le verre est déjà mouillé par la glycérine qui s'étend sur lui. Sa mouillabilité par les liquides à groupements acétyles est légèrement supérieure à celle du quartz.

L'action des groupements acétyles est donc particulièrement sensible sur les surfaces de quartz.

Les sensibilités de mouillage de ces trois surfaces de solides aux groupements acétyles sont schématisées dans le diagramme de la figure 24.

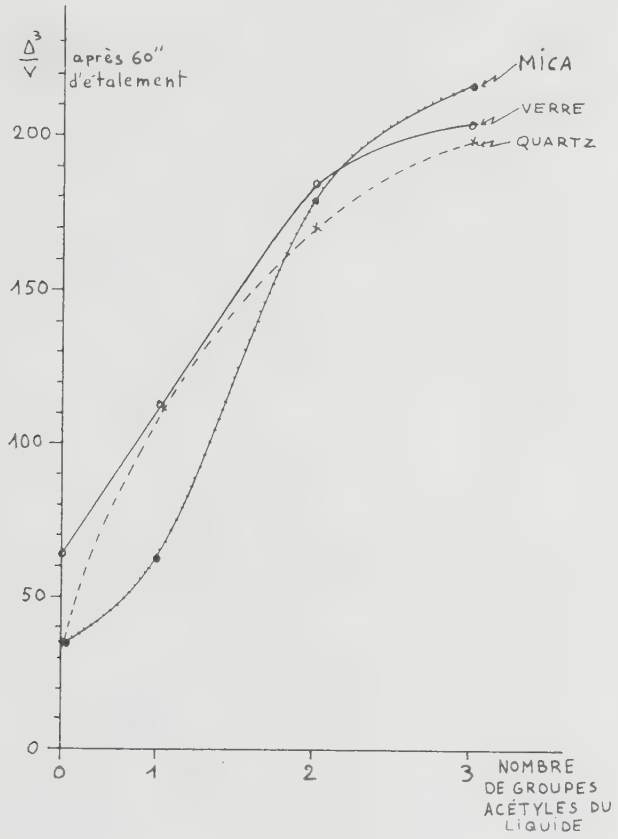


Fig. 24.

e), *f*), *g*). Le mica semble particulièrement peu mouillable par les corps organiques contenant des groupements OH. Pour vérifier ce point, on a examiné le mouillage des 3 surfaces solides; verre, quartz et mica, par, respectivement :

e) l'éthylène glycol,

f) le diéthylène glycol,

g) le 1,2-propylène glycol.

On voit, en effet, que sur le mica, qu'ils ne mouillent que très mal, ces trois glycols ne s'étendent pas. Par contre, leur extension est extraordinairement rapide sur le verre et sur le quartz, au point que l'on confond les courbes entrre elles (fig. 25).

Si l'on classe les polyalcools étudiés par ordre de mouillabilité décroissante sur le mica, on arrive au classement suivant :

TABLEAU III

Polyalcool	$\frac{\Delta^3}{V}$
Glycérine	34
Di-éthylène glycol	21
Éthylène glycol	19
1-2 propylène glycol	11

Dans le cas du -1,2 propylène glycol, la présence d'un groupement CH_3 semble influer sur les propriétés de mouillage envers des surfaces telles que le mica.

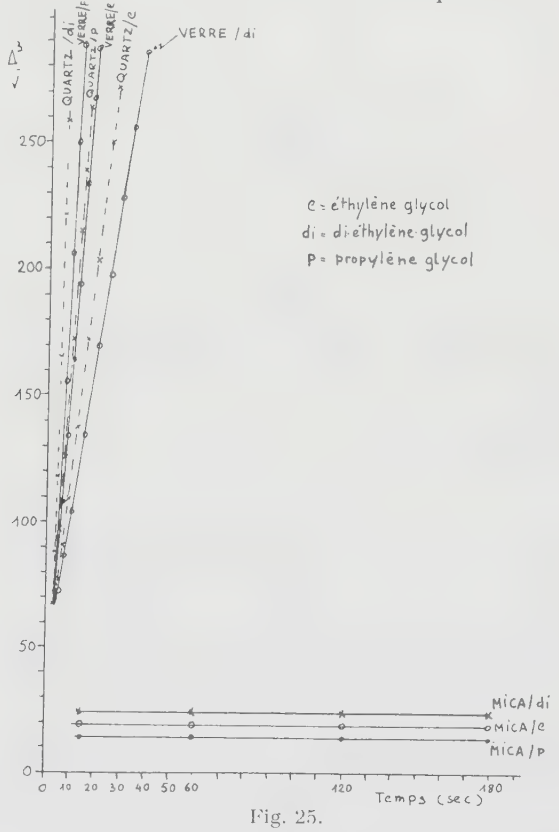


Fig. 25.

h) *Influence de certaines souillures atmosphériques sur la mouillabilité du mica par la glycérine monoacétine.*

Nous avons montré (fig. 23 et 24) que la glycérine monoacétine ne mouillait que mal le mica propre, fraîchement clivé, et que l'étalement se stabilisait au bout de 35 à 40 sec environ. Cependant, la goutte ainsi stabilisée est extrêmement sensible à certaines impuretés gazeuses ou vaporisées adsorbées par le mica. Tel est notamment le cas des vapeurs d'anhydride sulfureux SO_2 et d'anhydride sulfurique SO_3 ou de leurs mélanges. *Il suffit de traces de ces vapeurs pour augmenter brutalement la mouillabilité* du mica par la monoacétine de la glycérine.

Nous donnons, dans la figure 26, un exemple de ce phénomène.

L'augmentation du diamètre, Δ, de la goutte est soudaine dès que le mica entre en contact avec des traces de vapeurs de SO_3 ou de SO_2. Ce mécanisme *permet une détection très sensible de certaines vapeurs dans l'atmosphère.*

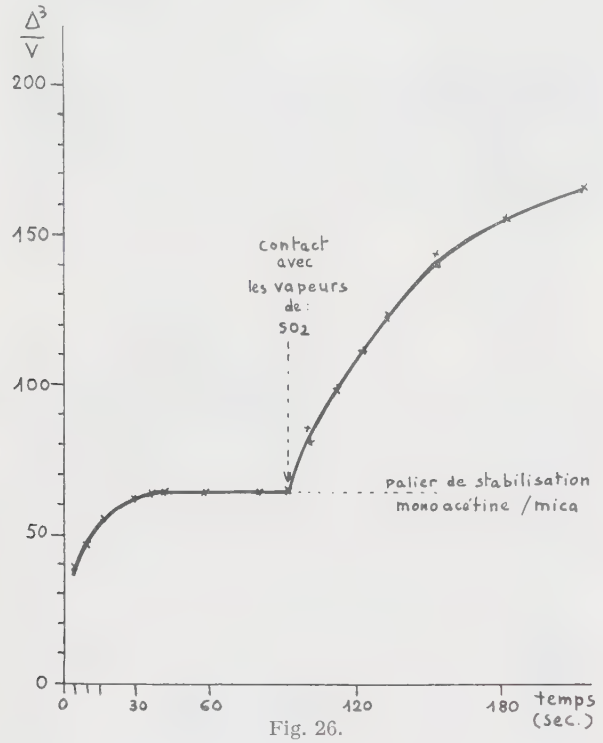


Fig. 26.

i) Nous avons déjà donné dans les figures 12 et 14 l'aspect de l'étalement du *phtalate de dibutyle* sur surfaces de verre, mica et quartz.

Les courbes présentées montrent que le phtalate de dibutyle s'étend rapidement sur le verre, mais ne s'étend ni sur le quartz, ni sur le mica. Fox, Hare et Zisman (66) donnent un angle de contact de $\theta = 11°$ pour le phtalate de dibutyle sur *quartz fondu* et insistent sur l'importance de l'humidité sur cet angle de contact.

Enfin, nous donnons ci-après les courbes de mouillage de deux agents tensioactifs, en solution concentrée dans l'eau, sur verre, quartz et mica. Il s'agit de :

1 *j*) Étalement sur *verre* d'une solution aqueuse à 4 % de Teepol (*).

(*) Il s'agit d'un produit probablement composé d'oléfines sulfonées, $R — CH_2 — SO_3 Na$, que nous avons purifié par extractions répétées à l'éther. C'est un tensio-actif anionique.

Nota. — Les concentrations de ces deux solutions de tensioactifs ont été choisies très élevées pour limiter l'influence de l'évaporation de l'eau de la goutte sur la tension superficielle. En effet, à ces concentrations, on se trouve à unpalier de la tension superficielle qui ne diminue plus notablement quand la concentration en tensioactif continue à augmenter.

2 *j*) Étalement qur quartz du même corps.

3 *j*) Étalement sur mica du même composé.

L'allure du mouillage est montrée dans la figure 27, Nous ne pouvons actuellement expliquer d'une façon satisfaisante l'allure singulière de ces courbes. Ici, encore, le *mica est plus faiblement mouillé* que le quartz et le verre.

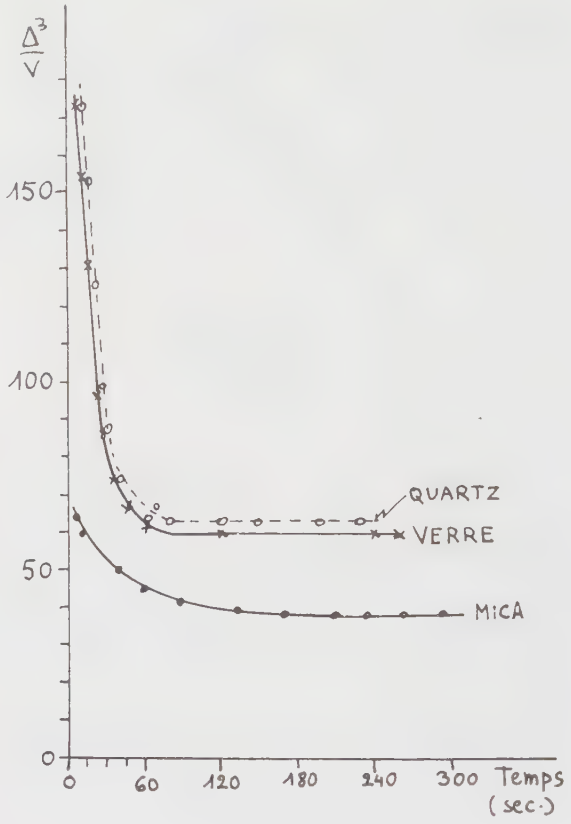


Fig. 27.

Dans la figure 28 on donne les courbes de mouillage suivantes :

1 *k*) *Étalement sur verre* d'une solution aqueuse à 0,4 % de bromure de cétyl triméthyl-ammonium.

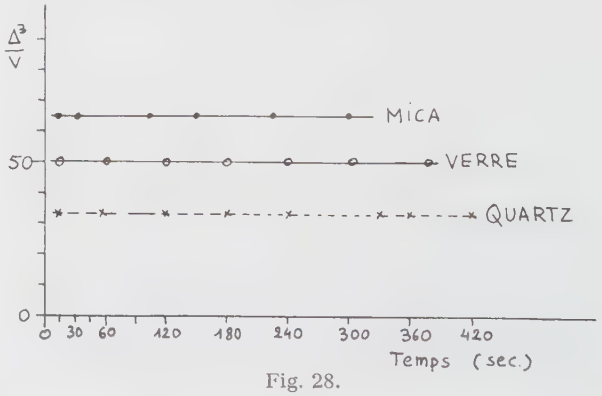


Fig. 28.

2^2k) *Étalement du même liquide sur quartz.*

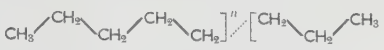
3 *k*) *Étalement du même liquide sur mica.*

Nous remarquons que dans ce cas, *c'est le mica qui se mouille le mieux et le quartz le plus mal.*

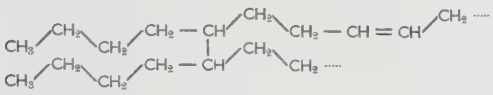
IV. — Étude des mouillabilités des surfaces d'hydrocarbures solides.

A. *Hydrocarbures saturés :*

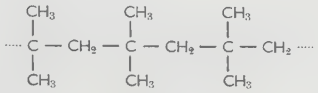
1° Paraffine



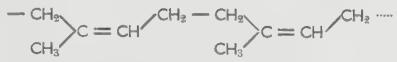
2° Poly-éthylène



3° Poly-isobutylène

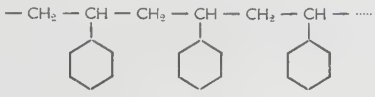


4° Poly-isoprène

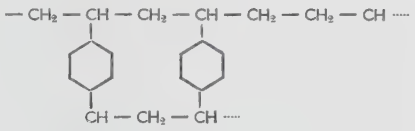


B. *Hydrocarbures aromatiques :*

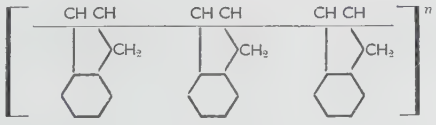
5° Polystyrène :



6° Polydivinylbenzène

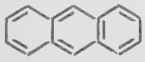


7° Poly-indène

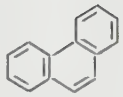


8° Naphtalène

9° Anthracène

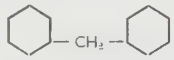


10° Phénanthrène

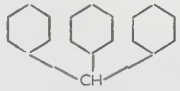


11° Diphényle

12° Diphénylméthane



13° Triphénylméthane



Caractéristiques des surfaces utilisées :

A 1) *Paraffine.*

2 sortes : A 1 *a*) Paraffine F = 50,0 °C.

A 1 *b*) Paraffine F = 57,0 °C.

Surfaces lisses. Solide déposé par fusion sur verre

A 2) *Polyéthylène.*

Surface lisse, obtenue par évaporation sur plaque de verre d'une solution à chaud dans xylène, puis recuit à l'étuve (70 °C).

A 3) *Poly-isobutylène* (« Vistanex »).

Surface lisse obtenue par évaporation sur verre d'une solution dans le toluène.

A 4) *Polyisoprène* (caoutchouc).

Surface *légèrement* rugueuse, obtenue par évaporation sur verre d'une solution de crêpe dans le benzène.

B 5) *Polystyrène.*

Surface lisse obtenue par évaporation sur verre d'une solution de polystyrène « cristal » (Pechiney) dans le toluène.

B 6) *Polydivinylbenzène.*

Surface lisse obtenue par polymérisation du divinylbenzène monomère sur surface de verre.

B 7) *Polyindène.*

Surface lisse, obtenue par polymérisation de l'indène à chaud, à l'abri de l'air et dissolution de la résine formée dans benzène, puis évaporation sur plaque de verre.

B 8) *Naphtalène.*

Surface lisse, cristalline, obtenue par fusion du naphtalène entre 2 plaques de verre propre.

B 9) *Anthracène.*

Surface lisse, cristalline, obtenue comme le naphtalène.

B 10) *Phénanthrène.*

Surface lisse, cristalline, obtenue comme pour B 8 et B 9.

B 11) *Diphényle.*

Surface lisse, cristalline, obtenue comme pour B 8, B 9, et B 10.

B 12) *Diphénylméthane.*

Surface assez lisse, très cristalline, obtenue par fusion entre deux plaques de verre, puis refroidissement énergique (glace carbonique).

Les mesures pour ce corps *ont exceptionnellement lieu à* 13 °C en raison du bas P.F(=26 °C) du diphénylméthane.

B 13) *Triphénylméthane.*

Surface lisse, cristalline, obtenue comme pour B 8, B 9, B 10, et B 11.

I *a*) *Eau sur hydrocarbures.*

La figure 29 donne les caractéristiques relevées.

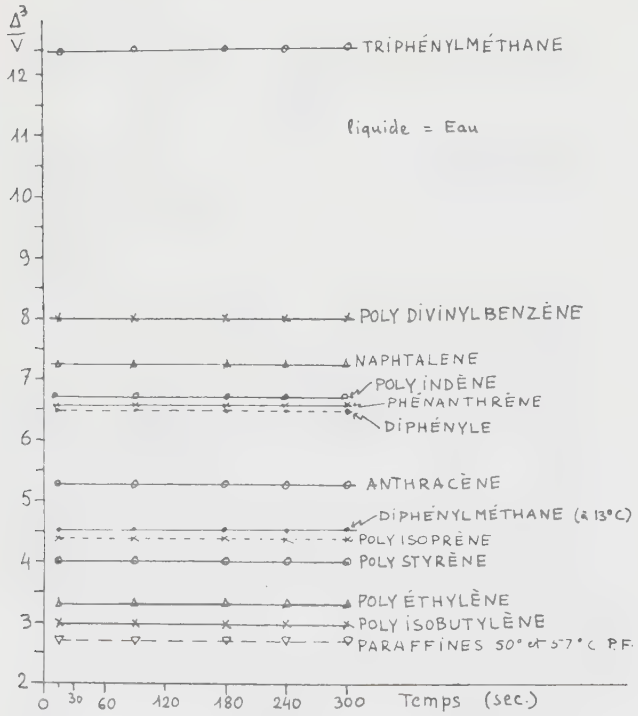


Fig. 29.

On remarque :

1° Le faible mouillage général par l'eau.

2° Aucun étalement sur aucun solide.

3° Les hydrocarbures saturés (paraffines, polyisobutylène, poly-éthylène, possèdent les mouillabilités les plus faibles, puis viennent les hydrocarbures aromatiques.

4° Le poly-isoprène-(caoutchouc) fait exception avec une mouillabilité relativement forte. Ce fait avait déjà été constaté qualitativement par P. Wood ([21]). Le phénomène est sans doute dû à des impuretés contenues dans le caoutchouc, impuretés qui se dissolvent dans l'eau et abaissent sa tension superficielle.

5° Enfin, l'anthracène avec 3 noyaux benzéniques couplés est moins mouillable que le naphtalène. Ainsi, que nous le verrons plus loin, cette anomalie semble être constante [A. Brin ([71]) constate que l'anthracène se mouille aussi mal par la vapeur d'eau que l'huile de paraffine ou la paraffine solide].

Parallèlement à ces essais, nous avons mesuré avec le tensiomètre de J. Guastalla ([3]) et ([4]) les tensions d'adhésion de certains hydrocarbures à l'eau. Pour la tension d'entrée $\mathcal{T}_e$ (correspondante à l'angle d'avancement θ_a) nous avons trouvé (tableau IV) :

TABLEAU IV

Tensions d'adhésion eau-hydrocarbures, temp. = 24 °C.

Solide	$\mathcal{T}_e$ en dynes-cm.
Paraffine 57° P.F. lisse	— 27,72
Poly-indène	— 19,03
Poly-isoprène	— 14,52 ($\mathcal{T}_s$ = + 40 !)
Polystyrène	— 3,96 [Rosano ([44]) trouvé — 4,6 à 20 °C)

Or, si nous rangeons ces 4 hydrocarbures d'après leur indice de mouillage $\frac{\Delta^3}{V}$ nous n'obtenons pas le même classement (tableau V).

TABLEAU V

Indice de mouillage $\frac{\Delta^3}{V}$ *pour eau-hydrocarbures, temp.* = 24 °C.

Solide	$\frac{\Delta^3}{V}$
Paraffine 57 °P.F., lisse	2,67
Polystyrène	4,0
Polyisoprène	4,4
Polyindène	6,7

Cette non concordance peut être due au fait que pour les faibles mouillages notre méthode perd beaucoup de sa sensibilité et aussi parce que les phénomènes entrant en jeu dans la mesure de la tension d'adhésion ne sont pas exactement les mêmes que ceux qui régissent l'étalement d'une goutte sur une surface solide.

Cependant, plusieurs auteurs obtiennent des résultats analogues aux nôtres. Ainsi, Ellison et Zisman ([67]) et ([69]) trouvent pour l'angle de contact eau/ polyéthylène $\theta = 94°$ et pour l'angle eau/ polystyrène $\theta = 91°$. Ils trouvent donc que le polystyrène est plus mouillable que le polyéthylène. Nous trouvons, de même $\frac{\Delta^3}{V}$ eau/polyéthyléne = 3,29 et $\frac{\Delta^3}{V}$ eau/polystyrène = 4,0. Donc, là aussi, une meilleur mouillabilité pour le polystyrène.

D'autre part, Bartell et Hatch (35) trouvent des angles de contact θ pour l'eau/naphtalène $\theta = 103°$ et pour l'eau/diphényle $\theta = 107°$, donc un meilleur mouillage pour le naphtalène. De même, nous trouvons $\frac{\Delta^3}{V}$ eau/naphtalène = 7,23 et $\frac{\Delta^3}{V}$ eau/diphényle = 6,5.

Là aussi, nous trouvons une meilleure mouillabilité pour le naphtalène. Cependant, les différents auteurs trouvent des chiffres très divergents pour les angles de contact des mêmes substances avec les mêmes liquides, ce qui est dû au fait que le résultat des mesures d'angle de contact varie considérablement selon la méthode de mesure employée.

On peut, cependant, comparer les chiffres obtenus par un auteur utilisant la même méthode pour toutes les mesures. Ainsi Nietz (69) trouve-t-il pour différents hydrocarbures avec l'eau les angles de contact suivants, à côté desquels nous placerons les indices de mouillage $\frac{\Delta^3}{V}$ que nous avons obtenus pour les systèmes correspondants :

TABLEAU VI

Système	[Nietz) θ (69)	$\frac{\Delta^3}{V}$
Eau/paraffine	108°	2,67
Eau/Anthracène	92°	5,23
Eau/Diphényle	68°	6,5
Eau/Naphtalène	62°	7,23
Eau/Triphénylméthane	45°	12,5

La concordance entre nos résultats et ceux de Nietz (69) semble, là aussi, être satisfaisante. De même que nous, Nietz constate *l'anomalie de mouillage qui existe entre l'anthracène à trois noyaux benzéniques, qui devrait être plus mouillable, et le naphtalène qui devrait être moins mouillé.* Or, c'est le contraire qui a lieu. Nietz n'arrive pas à expliquer cette anomalie.

D'autre part, en ce qui concerne le diphényle et l'anthracène, Nietz explique l'anomalie de mouillage par une question de structure : la molécule de diphényle aurait une structure « pliée » et consiste en deux noyaux benzéniques accolés face à face; les valences résiduelles seraient ainsi sans doute satisfaites les unes par les autres? Nous verrons plus loin que l'emploi d'autres liquides que l'eau permet d'éliminer certaines de ces anomalies.

Pour différencier plus nettement les hydrocarbures saturés des hydrocarbures aromatiques, nous avons essayé l'action d'autres liquides que l'eau sur la mouillabilité des hydrocarbures.

I *g. Propylène glycol sur hydrocarbures.*

La figure 30 donne l'aspect de l'étalement de ce liquide sur les hydrocarbures.

Nous voyons que :

1° L'on obtient une nette séparation entre les hydrocarbures saturés, qui ne dépassent pas $\frac{\Delta^3}{V} = 10$ et les hydrocarbures aromatiques.

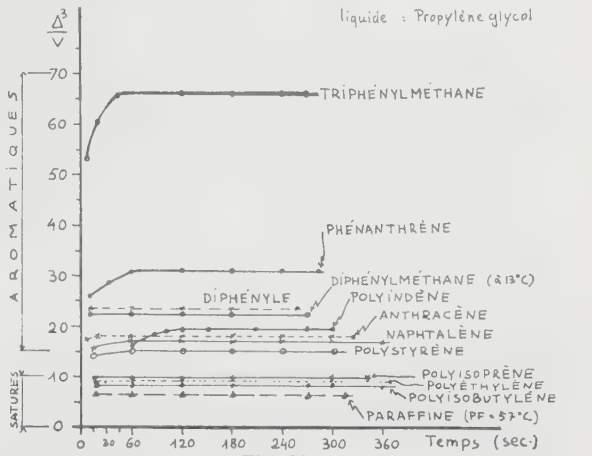


Fig. 30.

2° Les mouillabilités se suivent dans un ordre beaucoup plus normal que dans le cas des mouillabilités par l'eau. Notamment, la mouillabilité du naphtalène est moindre que celle de l'anthracène, qui elle, est moindre que celle du diphényle et du phénanthrène.

La séparation entre hydrocarbures saturés et hydrocarbures aromatiques obtenue n'étant pas suffisamment prononcée, nous avons cherché à l'obtenir plus nettement avec d'autres liquides.

L'éthylène glycol, le diéthylène glycol, et la glycérine n'ayant donné aucun résultat satisfaisant, nous avons essayé les acétates de la glycérine.

La glycérine monoacétique ne donne pas de résultat probant. Avec la glycérine diacétine, par contre, on obtient une séparation très nette. Mais le résultat le plus spectaculaire est fourni par l'emploi de la *glycérine triacétine.*

I *d. Glycérine triacétine sur hydrocarbures.*

La figure 31 montre les divers étalements de ce liquide sur les hydrocarbures saturés, d'une part, les hydrocarbures aromatiques, d'autre part.

La séparation entre ces deux catégories de corps est parfaitement nette, tant au point de vue espacement des courbes qu'au point de vue de leur aspect :

a) Sur les hydrocarbures saturés, la glycérine triacétine ne s'étale pas elle ne mouille presque pas ces surfaces.

b) Par contre elle mouille énergiquement les surfaces d'hydrocarbures aromatiques sur lesquelle elle s'étale très rapidement.

Cette différenciation très sensible *pourrait être utilisée pour la détermination analytique qualitative de la nature d'un hydrocarbure solide.*

Nous remarquerons que l'on retrouve ici l'anomalie de mouillage entre l'anthracène et le naphtalène déjà constatée avec les mouillabilités par l'eau.

D'autre part, nous remarquons que dans la série des hydrocarbures saturés la plus faible mouillabilité rencontrée est celle de la paraffine, puis la mouillabilité augmente au fur et à mesure que l'on passe au polyéthylène, au polyisoprène puis au polyisobutylène. Le tableau VII résume ces résultats.

L'influence des doubles liaisons et des groupements CH_3 *est nettement visible dans cet exemple.*

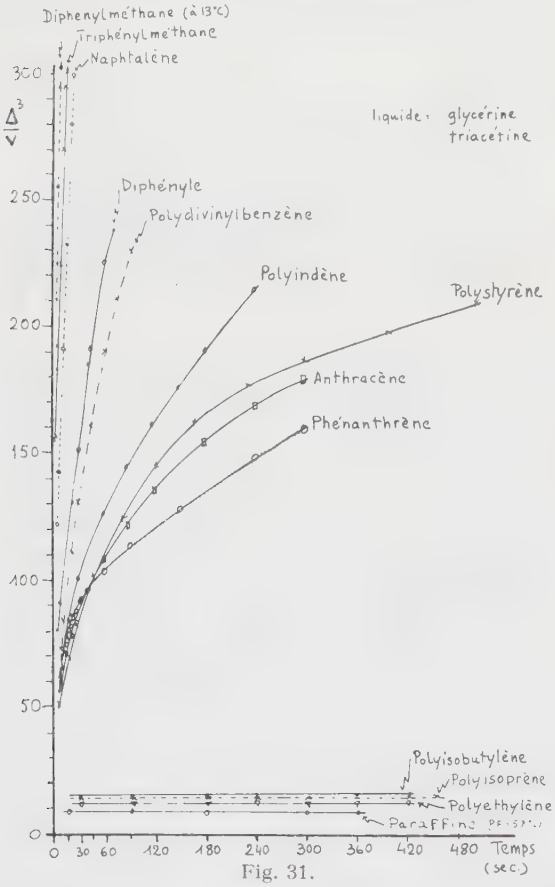


Fig. 31.

Dans le groupe des hydrocarbures saturés, les influences réciproques des liaisons et des noyaux benzéniques sont moins nettes. Toutefois, nous ferons les remarques suivantes :

Mouillage préférentiel du naphtalène par rapport au phénanthrène et à l'anthracène.

En effet, si l'on rapporte les indices de mouillage de ces corps après 15 sec d'étalement on trouve les valeurs suivantes:

TABLEAU VIII

Mouillabilités comparées du naphtalène, de l'anthracène et du phénanthrène 15 secondes après le début de l'étalement: temp. = 24 °C. Liquiae = glycérine triacétine.

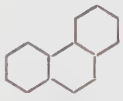
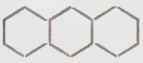
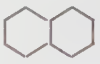
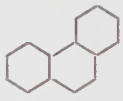
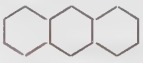
Hydrocarbure	Formule	$\frac{\Delta^3}{V}$
Phénanthrène		~ 75
Anthracène		~ 75
Naphtalène		~ 215
240' après le début de l'étalement, on trouve pour :		
Phénanthrène		148
Anthracène		168

TABLEAU VII

Mouillabilité des hydrocarbures saturés par la glycérine triacétine.

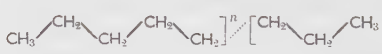
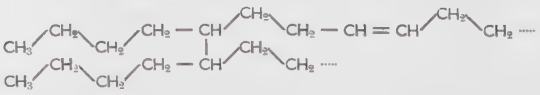
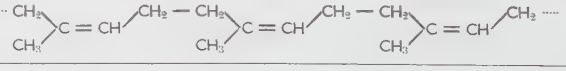
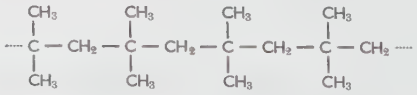
Hydrocarbure	Formule	$\frac{\Delta^3}{V}$
Paraffine		8,5
Polyéthylène		12,5
Polyisoprène		13,7
Polyisobutylène		14,5

TABLEAU IX

Mouillabilité d'acétates de polyvinyle à P.M., croissants par différents liquides.

Résultats exprimés en $\frac{\Delta^3}{V}$ à la température 24 ± 1 °C.

Haut polymère P.M. approx. (**)	Rhodopas B 5-6 000	Rhodopas M 9-10 000	Rhodopas H 18-25 000	Rhodopas HH 35-42 000	Rhodopas HV 1 58-60 000	Rhodopas HV 2 80-90 000
Liq. utilisé						
Eau	9,7	10,1	9,9	10,3	9,7	9,7
Ac. oléique	59 à 73+	60 à 73,5+	59 à 73+	59 à 73+	59 à 74+	60 à 73+
H paraffine	22 à 25+	22 à 27+	22 à 25+	23 à 27+	22 à 26	23 à 27+
Glycérine	6,3	6,3	6,3	6,27	6,3	6,3
Éthylène glycol	15	15	15	15	15	15
Diéthylène glycol	16,3	16,4	16,0	16,3	16,3	16,4

(+) Légère extension.
(*) Fourni par les Usines Rhône-Poulenc.
(**) Renseignements fournis par Rhône-Poulenc.

Cette anomalie qui est sans doute dûe à un phénomène structural nous est encore, pour l'instant, inexplicable.

II. — Influence du degré de polymérisation des substances solides sur leur mouillabilité.

Apparemment, le degré de polymérisation des hydrocarbures polymères utilisés ne semble pas influer sur leur mouillabilité; seule interviendrait la structure chimique.

Pour approfondir ce point, nous avons mesuré la mouillabilité d'un acétate de polyvinyle [Rhodopas (*)] à degrés croissants de polymérisation.

Les résultats sont résumés dans le tableau IX.

On ne constate aucune influence du degré de polymérisation sur la mouillabilité, malgré la gamme étendue de poids moléculaires étudiés et la variété de liquides utilisés.

Ces constatations sont en accord avec les résultats de Bartell et Ray (70) qui ont étudié la mouillabilité des dérivés cellulosiques par l'eau.

Au cours de notre étude, nous avons, pu trouver d'autres liquides sensibles aux hydrocarbures que la glycérine triacétine et le propylène glycol, on a mesuré, entre autres les étalements de l'huile de paraffine et de l'acide oléique, respectivement, sur les différents hydrocarbures solides.

Ces liquides se sont montrés inadéquats à la distinction entre hydrocarbures saturés et hydrocarbures aromatiques, mais ont, cependant, montré quelques propriétés curieuses. Entre autres, ils permettent la distinction entre les deux qualités de paraffine solide, l'une de P.F. = 50 °C l'autre de P.F. = 57 °C, utilisées dans nos expériences.

La figure 32 montre l'étalement de l'huile de paraffine sur ces deux qualités de paraffine à point de fusion différent.

L'acide oléique donne des résultats analogues quoique un peu moins nets. Enfin, le propylène glycol permet également une distinction entre ces deux paraffines, mais celle-ci est très peu sensible.

L'étalement de l'huile de paraffine et de l'acide oléique sur les hydrocarbures présente d'autres curiosités.

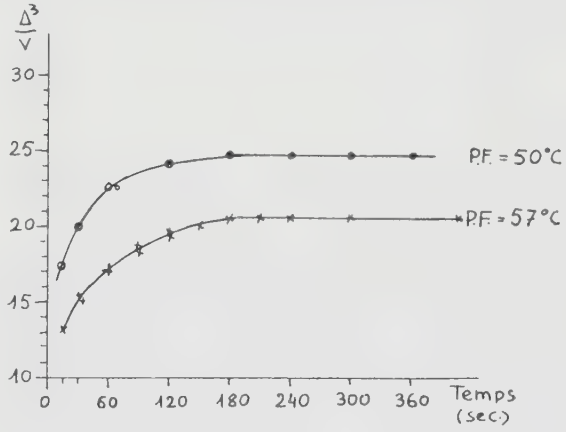


Fig. 32.

Par exemple, le mouillage du poly-isoprène et du poly-isobutylène par ces deux liquides semble être *inférieur* au mouillage de la paraffine par les mêmes liquides.

Nous en donnons ci-dessous dans le tableau X un exemple numérique.

TABLEAU X

Mouillages comparés de la paraffine, du poly-isoprène et du poly-isobutylène par, respectivement, l'huile de paraffine et l'acide oléique. — Mouillabilités en $\frac{\Delta^3}{V}$ *à 24 °C.*

Solide	Mouillage par : l'huile de paraffine	Mouillage par : l'acide oléique
Polyisoprène	13,5	14,0
Polyisobutylène	17,0	21,0
Paraffine 50° P.F.	24,6	22,0
Paraffine 57° P.F.	20,6	19,0-20,0 (*)

(*) Valeurs imprécises par suite d'une forte quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère du laboratoire (Humidité relative ∼ 60 %).

(*) Fourni par les Usines Rhône-Poulenc.

Ce point reste à approfondir au moyen de mesures statistiques plus nombreuses dans des conditions d'expériences variées.

Cependant, les valeurs relevées pour le poly-isoprène sont trop différentes des valeurs moyennes obtenues pour les paraffines pour pouvoir tomber dans le domaine des erreurs de mesure.

Discussion.

Il ne paraît pas possible d'expliquer les résultats obtenus à l'aide d'une hypothèse générale. Les phénomènes observés étant probablement déterminés par plusieurs causes concurrentes. Aussi essaierons-nous d'expliquer chaque cas en particulier tout en spécifiant que ces explications ne prétendent pas représenter avec certitude les phénomènes constatés.

Spécifions d'abord, que nous mesurons deux grandeurs au cours de ce travail :

1° Le *mouillage*, déterminé par l'indice de mouillage empirique $\frac{\Delta^3}{V}$.

2° *L'étalement* du liquide sur le solide en mesurant l'indice de mouillage $\frac{\Delta^3}{V}$ en fonction du temps.

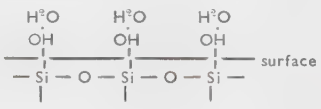
D'autre part, en égard à nos conditions de travail (atmosphère du laboratoire, température $= 24$ °C, humidité relative ~ 35 %), nous devons compter avec le fait que certaines de nos surfaces peuvent adsorber plus ou moins rapidement de la vapeur d'eau.

Enfin, il ne faut pas oublier que nous mesurons par notre méthode *l'étalement* d'un liquide sur un solide. C'est là un phénomène de *masse* : le recouvrement de la surface solide par un film liquide d'ordre monomoléculaire nous reste ainsi inconnu. Nous verrons plus loin que de tels phénomènes ont effectivement lieu sans que nous, nous en apercevions en examinant l'étalement.

1° *Solides contenant* SiO_2 : *verre, quartz et mica.*

a) Mouillage par l'eau. Les courbes des figures 18, 19 et 20 nous permettent de constater l'excellent mouillage du mica et du verre par l'eau, ce liquide s'étale très rapidement sur ces surfaces.

Le fait que le verre propre et sec est avide d'eau a été constaté depuis longtemps. On admet que l'eau ainsi fixée hydrolyse la surface du verre. Une telle surface peut être représentée par le schéma :



Nous voyons, d'après la courbe de la figure 20 que le mica fraîchement clivé est également très avide d'eau.

Une anomalie est constatée dans le cas du quartz. Sur ce corps quoique nettement mouillé par l'eau $\left(\frac{\Delta^3}{V} = 60\right)$ *ce liquide ne s'étend pas visiblement.* Cependant, l'affinité de la silice amorphe SiO_2 pour l'eau est bien connue.

L'explication peut ici, être double :

1° La surface du quartz possède une réaction acide tandis que celles du mica et du verre sont à réaction alcaline. Or l'on sait qu'un liquide rendu faiblement alcalin accélère l'hydrolyse d'une surface du verre par exemple. Dans le cas du verre et du mica nous aurons donc une attaque chimique par l'eau, avec comme produit, un liquide nettement alcalin. Cette attaque continue de proche en proche et explique l'excellent étalement de l'eau sur les surfaces de verre et de mica. Rien de tel n'a lieu avec le quartz dont la réaction faiblement acide empêcherait toute hydrolyse et l'extension ultérieure du liquide.

2° Nous chauffons *très fortement* le quartz nettoyé (temp. ~ 900 °C.) Or, une suface de quartz ainsi traitée perd la presque totalité de son eau d'adsorption et même de liaison et ne se rehydrate ensuite que lentement.

Cette deuxième hypothèse nous semble être la plus probable.

b) Mouillage par l'acide oléique.

En examinant les courbes de la figure 21 on remarque que l'acide oléique s'étend d'abord très lentement sur le verre, puis que l'extension s'arrête au bout de 2 mn environ. Ce fait peut s'expliquer par une *adsorption* de vapeurs d'acide oléique par le verre propre et sec, adsorption qui cesse dès que le verre se recouvre d'eau atmosphérique.

D'autre part, l'acide oléique ne semble pas s'étendre visiblement sur le mica. Or, dans un travail antérieur ([77]), nous avons pu démontrer, en modifiant la méthode des gouttes, que l'acide oléique s'étend *en une couche probablement monomoléculaire*, invisible, sur le mica fraîchement clivé. L'extension massique n'est cependant pas observable dans ce cas ainsi que le montre la figure 21. L'extension *monomoléculaire* d'un liquide sur un solide ressort du phénomène de la *contamination* des surfaces solides, cette étude n'est pas envisagée dans le cas de ce travail qui ne traite que de l'extension *massique* d'un liquide sur un solide.

Enfin, l'acide oléique ne s'étend pas sur le quartz qui est cependant aussi fortement mouillé par ce corps que le verre. La raison en est *peut-être* dûe à la faible réactivité du quartz préalablement chauffé vers 900 °C.

c) Mouillage par l'HUILE DE PARAFFINE. La figure 22 permet de voir que ce liquide s'étend rapidement sur le quartz et sur le verre qu'il mouille fortement. Par contre, sur le mica qui n'est que faiblement mouillé $\left(\frac{\Delta^3}{V} = 23\right)$, ce liquide ne s'étend que très faiblement, et au début seulement.

L'explication avancée est la suivante : l'huile de paraffine s'étend lentement sur le mica fraîchement clivé, cette extension s'arrête dès que la surface de mica, très active, s'est recouverte d'une couche monomoléculaire d'eau, l'huile de paraffine, non polaire, ne s'étendant pas sur l'eau. Par contre, cette huile s'étend bien sur des solides à *forte énergie superficielle* tels que les métaux et le verre.

A titre indicatif, nous donnons les énergies superficielles des différents corps en présence :

État	Corps	W_L énergie libre superficielle en ergs-cm²
Liquide à 24 °C	Huile de Paraffine (moment dipolaire = 0)	30,7 W_C Énergie de cohésion = 61,4
État liquide ? (adsorption)	eau (moment dipolaire = 1,84μ.10^{18} u.e.s.)	72,2
État liquide $\sim$ 1 000 °C	verre	290-320

Naturellement, l'énergie libre superficielle du verre à *l'état solide* n'est sans doute que de loin comparable à l'énergie superficielle du même corps à l'état fondu. Cependant, les chiffres ci-dessus donnent un ordre de grandeur acceptable [V. P. BERDENNIKOV, *Zhur. Fiz. Khim.*, 1934, 5, (2-3), 358-371 mesure l'énergie superficielle du *verre solide* dans l'eau et trouve 290-300 ergs/cm². V. D. KUZNETSOV surface Energy of solids. London, 1957, trouve pour l'énergie superficielle du Mica solide dans l'air $\sim$ 375 ergs/cm²].

d) On ne reviendra pas sur l'influence des groupements acétyles dans les glycérines mono-di et triacétine, cette question ayant été déjà traitée au cours de ce travail.

e) *Mouillage par les polyalcools :* glycérine, diéthylène glycol, éthylène glycol, propylène glycol.

Le quartz (sauf par la glycérine) et surtout le verre sont bien mouillés par ces liquides qui s'étendent sur ces surfaces (sauf pour le couple quartz/glycérine où l'extension est très faible), par contre, le mica n'est que très mal mouillé par ces polyalcools qui ne s'étendent pas sur lui.

Il semble que ces phénomènes *soient dus aux fortes « liaisons hydrogène »* entre ces polyaclools et les surfaces de mica, liaisons déterminant probablement une orientation prononcée des molécules des polyalcools à la surface du mica, ayant pour conséquence l'arrêt de l'extension, les molécules du liquide étant fixées à la surface du solide. On sait, en effet qu'il est possible de préparer de véritables combinaisons entre argiles et polyalcools (R. K. ILER, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 673). Toutefois, cette hypothèse n'explique pas la totalité des faits constatés.

On pourrait penser que la viscosité des liquides utilisés perturbe les phénomènes étudiés. Tel n'est cependant pas le cas en ce qui concerne l'indice de mouillage $\frac{\Delta^3}{V}$ quant à l'extension, elle n'est ralentie que dans le cas d'un liquide *anormalement visqueux* : la glycérine dont la *viscosité est de* 1,412 cp. Pour tous les autres liquides considérés la viscosité n'exerce qu'un effet négligeable ainsi que l'on peut s'en assurer en comparant les chiffres du tableau XI avec les mouillabilités obtenus sur mica (tableau III).

Si la viscosité intervenait, le mouillage par la glycérine devrait être le plus faible et le mouillage par l'éthylène-glycol le plus fort. On voit que ce n'est pas le cas. D'autre part, en examinant les figures 24 et 25, on remarque que la viscosité n'exerce d'effet ralentisseur que dans le cas de l'extension de la glycérine sur le verre, tous les autres polyalcools sur verre ou sur quartz s'étendent d'une façon tout à fait indépendante de leur viscosité.

TABLEAU XI

Viscosités, en centipoises à 23 °C des différents polyalcools utilisés. Comparaison avec les mouillabilités sur mica (tableau III).

Polyalcool	$\frac{\Delta^3}{V}$	Visc. en cp
Glycérine	34	1 412
1-2 propylène glycol.....	14	45
di-éthylène glycol	24	38
Éthylène glycol.....	19	20

f) *Influence des vapeurs d'anhydride sulfureux, SO_2, sur la mouillabilité du mica par la glycérine monoacétine.*

La figure 26 montre un exemple de ce phénomène. La brusque accélération de l'étalement de la glycérine monoacétine sur mica *semble bien être due à l'adsorption (ou encore, à la chimiesorption?) du SO_2 par le mica* et non pas à une éventuelle diminution de la tension superficielle de la glycérine monoacétine, due à une absorption des vapeurs d'anhydride sulfureux par le liquide.

En effet :

1° Les traces de SO_2 suffisantes pour provoquer le phénomène sont vraisemblablement beaucoup trop faibles pour produire un net abaissement de la tension superficielle de la glycérine monoacétine.

2° La surface du mica fraîchement clivé est très réactive (ou adsorbante)?

3° Quand on soumet une feuille de mica fraîchement clivé à l'action de traces de SO_2 et que l'on dépose ensuite une goutte de glycérine monoacétine, propre, sur cette feuille, la goutte s'étale immédiatement et fortement.

II. *Extension de différents liquides sur les hydrocarbures saturés et aromatiques, solides.*

L'analyse détaillée des résultats a été faite dans le cours de ce travail.

Il ne semble pas possible de donner une explication cohérente et rigoureuse résumant la totalité des faits observés.

Cependant, si l'on examine les propriétés physiques des substances liquides et solides utilisées, et, en particulier, leur constante diélectrique ε (ou pouvoir inducteur spécifique), il semble que d'une manière générale : *Les liquides à constante diélectrique ε élevée* (H_2O, *glycérine, éthylène-glycol, etc...*) *ne s'étalent pas sur les solides à constante diélectrique faible (hydrocarbures saturés et aromatiques) qu'ils mouillent mal. Inversement, les liquides à constante diélectrique faible (huile de paraffine, acide oléique, etc...), s'étalent sur les solides à constante diélectrique faible qu'ils mouillent bien.*

Cette règle ne paraît pouvoir s'appliquer *qu'à condition qu'il n'y ait aucune réaction chimique entre surfaces solides et liquides (chimiesorption)*, donc, que les forces en présence soient *uniquement* des forces de Van der Waals, à *l'exclusion toutefois, des « liaisons hydrogènes ».*

Ceci est assez rarement le cas et nous avons vu que pour certains des phénomènes étudiés il faut admettre l'intervention de réactions chimiques ou de « liaisons hydrogène » perturbatrices (c'est le cas notamment, pour différents liquides sur les surfaces de verre, de quartz ou de mica).

D'autre part, la régle énoncée ci-dessus ne semble s'appliquer que si la *surface solide n'a pas été souillée par adsorption de gaz ou de vapeurs ou de tout autre souillure.* Nous avons vu qu'en particulier, l'adsorption de vapeur d'eau ou d'anhydride sulfureux est particulièrement perturbatrice.

Dans tous les autres cas, cependant, l'influence de la constante diélectrique ε, semble être facilement perceptible.

Nous reproduisons dans le tableau XII quelques constantes diélectriques ε relevées dans la bibliographie.

III. *Distinction entre deux qualités de paraffine solide de points de fusion différents.*

Nous pensons que les différences de mouillabilité de ces deux paraffines solides par l'huile de paraffine (ou par l'acide oléique), sont dues à des impuretés superficiellement actives, contenues dans l'une de ces deux paraffines.

TABLEAU XII

Constantes diélectriques ε, à 25 °C, pour différents corps utilisés dans ce travail.

Corps	Constante diélectrique ε à la température de 25 °C	λ longueur d'onde en *m.*
—	—	—
Huiles de paraffine	1,8-2,3	0,60
Acide oléique.....	~ 2,5	200-3 000
Éthylène glycol.....	41,3	1 200
Glycérine	41,1	rég. hertzienne
Eau	80,4	113
Verres	4,7-5,6	3-6
Quartz	3,7-3,9	0,6-6
Mica	6-7	0,7-300
Paraffine	2,0-2,5	0,6-6
Polyéthylène	~ 2,3	3-6
Triphénylméthane	2,4-2,5	0,6-6
Polystyrène	2,4-2,7	0,6-6
Naphtalène	2,52	rég. hertzienne
Diphényle	2,53	—
Diphénylméthane	2,7	—
Phénanthrène	2,8	
Résines alkydes	3,6-4,2	?
Caoutchouc pur (polyisoprène)	~ 2,4	1 000 hertz.

Conclusion.

D'une façon générale, on peut constater que :

1° La présence de *doubles liaisons* dans un hydrocarbure solide *provoque l'augmentation de la mouillabilité de ce solide par la plupart des liquides polaires. Les doubles liaisons des noyaux benzéniques agissent de façon identique.*

2° En l'absence de toute réaction chimique ou de « liaisons hydrogène » pouvant perturber le phénomène, il semble que *les liquides possédant une constante diélectrique élevée ne s'étalent pas sur les solides de constante diélectrique faible. Ils mouillent mal ces solides.*

Par contre, *les liquides possédant une constante diélectrique faible semblent bien s'établir sur les solides de faible constante diélectrique. Ils mouillent bien ces solides.*

3° *Le degré de polymérisation d'un solide n'influe généralement pas sur sa mouillabilité par un liquide.*

4° Dans le cas des *surfaces solides silicieuses*, telles que le verre, le mica, et le quartz mouillés par les *esters acétiques du glycérol, la mouillabilité est d'autant meilleure qu'il y a plus de groupements acétyles dans la molécule de l'ester.*

5° La méthode de mesure de l'étalement et du mouillage par l'extension des gouttes permet d'envisager certaines applications analytiques (distinction entre hydrocarbures saturés et aromatiques, détection de certaines vapeurs dans l'atmosphère, etc...).

Résumé.

On effectue l'étude de la mouillabilité d'un solide par un liquide dans les cas où cette mouillabilité est bonne ou même excellente. Une méthode de mesure dynamique, de préférence aux méthodes statiques, est utilisée. La méthode consiste à mesurer, en fonction du temps, l'extension d'une goutte du liquide utilisé sur une surface, plane et lisse, du solide à étudier. La méthode permet une bonne reproductibilité des valeurs obtenues à condition de connaître le volume initial, V, de la goutte du liquide. On utilise dans ce travail le rapport $\frac{\Delta^3}{V}$ comme « indice de mouillage » empirique, V étant le volume de la goutte initiale avant dépôt sur le solide et Δ, le diamètre de cette goutte étalée sur le solide. Le *mouillage* étant représenté par l'indice $\frac{\Delta^3}{V}$, l'*étalement* du liquide sur le solide se détermine en mesurant $\frac{\Delta^3}{V}$ en fonction du temps. Dans certains cas, assez rares, l'indice de mouillage $\frac{\Delta^3}{V}$ peut être relié à l'angle de contact, θ, par la relation de J. J. Bikerman

$$\frac{\Delta^3}{V} = \frac{24 \sin^3 \theta}{\pi (2\text{-}3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}$$

On détermine l'influence de divers facteurs tels que la vitesse d'écoulement des gouttes ou la pression exercée sur le liquide, la température, etc... sur le volume initial des gouttes. De même, on étudie l'influence de facteurs tels que la hauteur de chute des gouttes et leur volume initial sur leur diamètre après étalement sur la surface solide. Une étude critique des possibilités et des limites de la méthode est effectuée.

Au moyen de cette méthode dynamique de mesure du mouillage et de l'étalement, on effectue l'étude de la mouillabilité de trois catégories de solides; (1° solides contenant SiO_2 : verre, quartz et mica; 2° hydrocarbures saturés et hydrocarbures aromatiques solides; un haut polymère, l'acétate de polyvinyle à différents poids moléculaires) par divers liquides : l'eau, des polyalcools tels que la glycérine, l'éthylène-glycol, le di-éthylène-glycol, le 1,2-propylène-glycol; des esters tels que les mono-di- et triacétates du glycérol (monoacétine, diacétine et triacétine); un acide gras, l'acide oléique et un liquide non polaire, l'huile de paraffine.

A. — *L'étude des surfaces solides silicieuses* (verre, quartz et mica) donne des résultats nécessitant une *explication différente adaptée à chaque cas particulier*, car on est ici en présence de liaisons dues à plusieurs forces concurrentes agissant en même temps : forces de Van der Waals mais surtout forces dues à des réactions chimiques (telles que l'hydrolyse des surfaces par exemple) et à des « liaisons hydrogène ».

Si l'eau, par exemple, s'étend rapidement sur le *mica* et sur le *verre* cela est dû à une réaction chimique (hydrolyse) entre ces surfaces et H_2O, par contre si l'eau ne s'étend pas sur le quartz c'est que celui-ci a été préalablement chauffé vers 900 °C pour détruire toute impureté superficielle. Ce traitement a déshydraté le quartz et modifié sa surface qui est devenue moins réactive et plus difficilement hydrolysable. *L'acide oléique* s'étend faiblement sur le *verre*, extension rapidement arrêtée. L'explication avancée est une progressive adsorption de vapeur d'eau par le verre sec et propre, cette adsorption inhibe et arrête l'extension de l'acide oléique sur le verre sec, cette extension étant due en majeure partie à l'adsorption de l'acide oléique par le verre sec. L'acide oléique ne s'adsorbe plus sur le verre humide et l'extension s'arrête.

Sur le *mica*, l'acide oléique ne s'étend pas en masse mais s'étend, ainsi que nous l'avons montré dans un travail antérieur, sous forme d'une pellicule invisible, probablement monomoléculaire.

S'il n'y a pas d'extension de l'acide oléique sur le *quartz* cela est dû probablement à la cause déjà mentionnée pour le cas de l'eau sur quartz : la faible réactivité chimique de la surface de quartz préalablement chauffé à environ 900 °C.

L'huile de paraffine, non polaire, s'étend facilement sur le *quartz* et le *verre*.

Cela peut s'expliquer par le fait que l'on est ici en présence de *liaisons faibles, sans doute uniquement dues à des forces de Van der Waals*. Dans ces cas, des liquides de faible énergie de cohésion W_C, tels que l'huile de paraffine où $W_C = \sim 61{,}4$ ergs/cm², s'étalent facilement sur des solides à forte énergie libre superficielle W_L, tels que le verre où

$$W_L \sim 290 - 320 \text{ ergs/cm}^2.$$

Pour le *mica* la faible extension de l'huile de paraffine, suivie rapidement d'arrêt peut s'expliquer par une rapide adsorption de vapeur d'eau par les surfaces de mica sec, fraîchement clivé, surfaces très réactives. Sur le mica sec ($W_L \sim 375$ ergs/cm²?) l'huile de paraffine s'étend, cette extension s'arrête dès que la surface du mica est recouverte d'eau adsorbée car sur l'eau ($W_L \sim 72$ ergs/cm²) l'huile de paraffine ne s'étend pas.

a) *L'étude de l'extension de la glycérine et de ses esters acétiques (acétines) sur verre, quartz et mica montre que ces liquides s'étalent d'autant mieux sur ces surfaces qu'ils contiennent plus de groupements acétyles*, ainsi, la glycérine s'étale assez mal (verre) ou pas du tout (quartz, mica) la glycérine monoacétine s'étale mieux et les glycérines di- et tri-acétine s'étalent fortement. Les *polyaclools glycérine, éthylèneglycol, di-éthylèneglycol,* 1-2 *propylène glycol sur quartz, verre et mica,* montrent que l'étalement de ces corps semble être régi par des forces assez considérables, sans doute des « liaisons hydrogène » qui paraissent se manifester particulièrement dans le cas des polyalcools sur le mica où, contrairement à ce qui a lieu pour le verre, et le quartz, on ne constate aucune extension et un mauvais mouillage. Ces « liaisons hydrogène » semblent exercer un effet d'orientation dans le cas des polyalcools sur le mica, effet suffisant pour « figer » le liquide et arrêter son extension. Une telle explication semble plausible dans ce cas particulier car on sait que des corps très analogues aux micas (argiles, etc...) forment de véritables composés d'inclusion avec les polyalcools.

1° *La méthode de mesure de l'extension des gouttes permet la détection sensible de traces de certaines vapeurs* (SO_2, SO_3, etc...) *dans l'air:* une goutte de glycérine monoacétine déposée sur surface de mica fraîchement clivé s'étale d'abord sur cette surface, puis l'étalement s'arrête. Si à ce moment, on souille la surface du mica par des *traces* de SO_2, il y a forte et brusque reprise de l'étalement de la monoacétine.

B. — *L'étude des surfaces solides des hydrocarbures saturés et des hydrocarbures aromatiques* a permis d'obtenir les résultats suivants :

1° *La possibilité de distinguer entre deux paraffines solides de qualités différentes.* On a utilisé comme liquide l'huile de paraffine (on peut également utiliser l'acide oléique) que l'on dépose sur des surfaces solides, lisses, de deux paraffines à points de fusion respectivement 50 et 57 °C. On a constaté que le mouillage par les liquides utilisés n'était pas le même sur les deux surfaces des deux paraffines. Il semble plausible que cette différence soit due à une impureté superficiellement active contenue dans l'une des deux paraffines. Une telle différence pourrait servir à des fins analytiques (détection et dosage d'impuretés, etc...)

2° *La possibilité de distinction sensible entre hydrocarbures saturés solides et hydrocarbures aromatiques solides.* Cette distinction pourrait également servir à des fins analytiques. En utilisant comme liquide d'essai le *triacétate de glycérol* (*glycérine triacétine*), on a constaté que sur les *hydrocarbures saturés* ci-après : paraffine (F = 57 °C), polyéthyéthylène, polyisoprène et polyisobutylène, la triacétine *ne s'étend pas.* Elle mouille *très mal* ces surfaces. Par contre, sur *les hydrocarbures aromatiques* suivants, phénanthrène, anthracène, polystyrène, polyindène, polydivinylbenzène, diphényle, naphtalène, diphénylméthane, et triphénylméthane, la glycérine triacétine *s'étend très fortement, la mouillabilité est élevée dans ce cas.*

D'autre part, on a constaté que, d'une façon générale :

a) La présence de *doubles liaisons* dans un hydrocarbure solide provoque *l'augmentation de la mouillabilité* de ce solide par la *plupart des liquides polaires. Les doubles liaisons du noyau benzénique agissant dans le même sens.*

b) Il semble qu'en l'absence de toute réaction chimique ou même de « liaisons hydrogène » pouvant perturber le phénomène, les *liquides de constante diélectrique* (*pouvoir inducteur spécifique*) *élevée ne s'étalent pas sur les solides de constante diélectrique faible, qu'ils mouillent mal.* Par contre, *les liquides de constante diélectrique faible s'étalent bien sur les solides de faible constante diélectrique. Ils mouillent bien ces solides.*

c) *Le degré de polymérisation du solide étudié n'influe pas sur sa mouillabilité par un liquide.* Ce fait a été constaté en mesurant, entre autres, la mouillabilité d'acétates de polyvinyle de poids moléculaires respectivement croissants (5 000 à 90 000), par des liquides très différents (eau, acide oléique, huile de paraffine, polyalcools, etc...).

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. D. Harkins et V. C. Cheng. — *J. amer. chem. Soc.*, **43**, 1921, 35.
(2) W. D. Harkins et H. K. Livingston. — *J. chem. Phys.*, 1942, **10**, 342.
(3) J. Guastalla. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 250.
(4) J. Guastalla. — *J. Chim. phys.*, 1954, **51**, 583.
(5) Taggart, Taylor et Ince. — *Am. Inst. Min. Met. Eng. (Milling Methods) Techn. Pub.*, 1929, p. 204.
(6) Wark et Cox. — *Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Pub.*, 1932, p. 461.
(7) Siedler. — *Kolloid Z.*, 1934, **68**, 89.
(8) P. A. Thiessen et E. Schoon. — *Z. Elektrochem.*, 1940, **46**, 170.
(9) E. G. Shafrin et W. A. Zisman. — *J. Colloid. Sci.*, 1949, **4**, 571.
(10) I. Langmuir et V. J. Schaefer. — *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2400.
(11) F. E. Bartell, J. L. Culbertson et M. A. Miller. — *J. phys. Chem.*, 1936, **40**, 881.
(12) V. A. Pchelin Zhur Priklad Khim, 1939, **12**, 1495.
(13) C. H. Bosanquet et H. Hartley, *Phil. Mag.*, 1921, [6], **42**, 456.
(14) N. K. Adam et R. S. Morrell. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1934, **53**, 255 T.
(15) R. Abblet. — *Phil. Mag.*, 1923, (6) **46**, 244.
(16) Poynting et Thomson. — *Properties of Matter*, 1909, p. 156.

(16 *a*) J. F. Padday. — *J. of Scientific Instruments*, 1959, **36**, 256.
(17) N. K. Adam. — *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd Ed. London, 1941.
(18) J. J. Bikerman. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 412.
(19) J. J. Bikerman. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Éd., 1941, **13**, 443.
(20) A. Boutaric et F. Baujard. — *Bull., Séances Soc. Agricult.*, 1936, **96**, 99.
(21) P. Woog. — *Sur les phénomènes de Mouillabilité et les Applications de ces Phénomènes*, Paris, 1942, pp. 67 et suivantes.
(22) A. Bondi. — *Chemical Rewievs*, 1953, **52**, 451.
(23) A. A. Benedetti-Pichler et J. R. Rachele. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed., 1940, **12**, 233.
(24) C. L. Baker. — *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 1025.
(25) R. Bulkley et G. H. S. Snyder. — *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 194.
(26) J. Hyypia. — *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 1039.
(27) E. W. Mardles. — *British J. of Applied Physics.*, Supplément, 1951, **1**, 7.
(28) Neudert, H. Röpke et J. Reitstötter. — *Kolloid Z.*, 1952, **125**, 35.
(29) T. A. Élliott et L. Leese. — *J. chem. Soc.*, (G. B.), Janv., 1957, p. 22.
(30) W. D. Harkins. — *The Physical Chemistry of Surface Films*, New York., 1954, 2e Éd., p. 73.
(31) J. Duclaux. — *Capillarité, dans Leçons de Chimie Physique*, Paris, 1934.
(32) E. Duclaux. — *A.. Chim. Phys.*, 1870, **21**, 378 et 1878, **13**.
(33) Harkins et Brown. — *J. amer. chem. Soc.*, 1919, **41**, 499.
(34) Morgan. — *Z. phys. Chem.*, 1915, **89**, 385.
(35) Bartell et Hatch. — *J. phys. Chem.*, 1935, **39**, 11.
(36) A. Pockels. — *Phys. Zeit.*, 1914, **15**, 39.
(37) F. E. Bartell et A. D. Wooley. — *J. amer. chem. Soc.*, 1933, p. 3518.
(38) R. N. Wenzel. — *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 988.
(39) Coghill et Anderson. — *Nature*, 1945, **155**, 21.
(40) Cassie et Baxter. — *U. A. Bureau of Mines, Tech. Pap.*, 1923, **262**, 47.
(41) R. Shuttleworth et G. L. Bailey. — *Trans. Faraday Soc., General discussion: Interaction of water and Porous Materials*, 1948, p. 16.
(42) N. K. Adam et G. Jessop. — *J. chem. Soc.*, 1925, **127**, 1863.
(43) F. E. Bartell et P. H. Cardwell. — *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 494 et 1641.
(44) H. L. Rosano, *Thèse*, Paris, 1953, (Contrib. à l'étude du Pouvoir Mouillant), pp. 23 à 29.
(45) B. R. Ray et F. E. Bartell. — *J. of Colloid Sic.*, 1953, **8**, 214.
(46) F. E. Bartell et J. W. Shepard. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 211.
(47) F. E. Bartell et J. W. Shepard. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 455.
(48) J. J. Trillat et R. Fritz. — *J. Chim. phys.*, 1937, **35**, 136.
(49) J. J. Trillat et R. Fritz. — *J. Chim. phys.*, 1938, **35**, 45.
(50) J. J. Bikerman. — *J. Colloid. Sci.*, 1956, **11**, 299.
(51) H. Ollivier. — *Ann. Chim. Phys.*, [8], 1907, **10**, 229.
(52) J. J. Bikerman. — *J. Phys. Colloid Chem.*, 1950, **54**, 653.
(53) J. J. Trillat. — *Annales de Physique X série*, 1926, **6**.
(54) R. Merigoux. — *Thèse*, Paris, 1938 et *Revue d'Optique*, 1937, **16**, 281.
(55) H. Devaux. — *J. Phys.*, 1923, (6), **4**, 293.
(56) H. Devaux, *C. R.*, 1940, **210**, 91.
(57) F. E. Bartell et K. E. Bristol. — *J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 86.
(58) P. Rehbinder, M. Lipetz, M. Rimskaja et A. Taubmann. — *Kolloid. Z.*, 1933, **65**, 268.
(59) L. P. Guastalla et J. Guastalla. — *Mémor. Serv. chim. Etat.*, 1948, **34**, 373.
(60) P. Woog. — *Contribution à l'étude du graissage*, Paris, 1926.
(61) P. Woog. — *C. R.*, 1925, **181**, 772.
(62) P. Woog. — *C. R.*, 1928, **186**, 71.
(63) P. Woog. — *C. R.*, 1929, **188**, 977.
(64) E. W. J. Mardles. — *British J. of Applied Phys.*, Suppl. 1, 1951, p. 7.
(65) E. B. Bielak et E. W. J. Mardles. — *J. Colloid Sci.*, 1954, **9**, 233.
(66) H. W. Fox, E. F. Hare et W. A. Zisman. — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 1097.
(67) A. H. Ellison et W. A. Zisman. — *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 503.
(68) A. H. Ellison et W. A. Zisman. — *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 260.
(69) A. H. Nietz. — *J. Phys. Chem.*, 1928, **32**, 255.
(70) F. E. Bartell et B. R. Ray. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 778.
(71) A. Brin. — *J. de Recherches du C.N.R.S.*, 1956, n° 35, (149-168.)
(72) Guye et Perrot. — *C. R.*, 1902, **135**, 458.
(73) Guye et Perrot. — *C. R.*, 1902, **135**, 621.
(74) P. Vaillant. — *C. R.*, 1914, **158**, 936.
(75) L. Abonnenc. — *C. R.*, 1917, **164**, 402.
(76) E. A. Hauser, H. E. Edgerton, B. M. Holt et J. T. Cox Jr., *J. phys. Chem.*, 1936, **40**, 973.
(77) Colloque du Groupe de Recherches sur les Produits Superficiellement Actifs, Paris, 1959, sous presse.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Introduction 11

Généralités 11
Méthodes de mesure du mouillage d'un solide par un liquide 13
Méthode utilisée dans ce travail. Discussion 16

IIe PARTIE

Appareillage utilisé et Mode opératoire 19
Influence de différents facteurs sur les résultats expérimentaux 21

IIIe PARTIE

Résultats expérimentaux obtenus 24
Étude de la mouillabilité de diverses surfaces solides :
a) Solides silicieux 25
Étude de la mouillabilité de diverses surfaces solides :
b) surfaces d'hydrocarbures solides 31

DISCUSSION GÉNÉRALE DES RÉSULTATS OBTENUS 36
CONCLUSION 38
RÉSUMÉ 39
BIBLIOGRAPHIE 40

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Mécanisme de la siccativation des huiles.* »

Vu et approuvé :
Paris, le 28 mai 1960,
Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1962).